Die isomeren Decalindiole-1,4 und ihre Dehydratisierung zu Hexahydronaphthalinen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Kraus

aus Nürnberg

1962

7203

Die isomeren Decalindiole-1,4 und ihre Dehydratisierung zu Hexahydronaphthalinen.

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard - Karls - Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

W o l f g a n g K r a u s

aus Nürnberg

1 9 6 2

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 7.6.1962
Dekan: Prof. Dr. K.G. Grell
1. Berichterstatter: Prof. Dr.Dr.h.c. W. Hückel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Müller

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.Dr.h.c. Walter H ü c k e l , auf dessen Anregung ich die vorliegende Arbeit ausführte, möchte ich für Anleitung und Förderung herzlich danken.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, deren selbstlose Unterstützung mir das Studium ermöglichte.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Theoretischer Teil		9
Einleitung		10
A. Die stereoisomeren Decalindiole-1,4		13
I.	Die Stereochemie der Decalindiole-1,4	13
II.	Wege zur Darstellung der Decalindiole-1,4	22
III.	Die Hydrierung von Naphthochinon-1,4	25
IV.	Die Reduktion von cis- und trans-Decalin-dion-1,4	33
V.	Die Bestimmung der Konfiguration	41
VI.	Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse	49
B. Die Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-1,4; Hexahydronaphthaline		55
I.	Die isomeren Hexahydronaphthaline	55
II.	Wege zur Darstellung von Hexahydro-naphthalinen	56
III.	Abspaltungsreaktionen in saurem Medium	58
IV.	Die Pyrolyse von Acetaten	60
V.	Hexahydronaphthaline durch Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-1,4	68
VI.	Die Lage der Doppelbindungen in den durch Pyrolyse erhaltenen Hexahydronaphthalinen	77
VII.	Umlagerungen mit Hexalinen und Octalinen	85
VIII.	Die präparative Trennung eines Hexalin-gemisches; $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin	89
IX.	Die Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-2,3	92

Seite

X. Spaltung des p-Toluolsulfonsäureesters des meso-cis-Decalindiols (Schmp. 93 - 94°); $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin 94

XI. Infrarotspektren 98

XII. Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse 106

Experimenteller Teil 112

A. Decalindiole-1,4 113

Vorbemerkung 113

I. Apparatives und Allgemeines zur Versuchstechnik 113

II. Herstellung der Katalysatoren 116

III. Darstellung der Ausgangsstoffe 118

IV. Versuche zur Hydrierung von Naphthochinon-1,4 119
1. mit Platinmohr
2. mit Platindioxyd
3. mit Raney-Nickel unter Druck

V. Versuche zur Hydrierung von ar-Tetralindiol-1,4 121
1. mit Platindioxyd
2. im Autoklaven bei 100°

VI. Versuche zur Hydrierung von ar-Tetralindioldiacetat-1,4 122
1. mit Platindioxyd in Athanol
2. mit Platindioxyd in Eisessig
3. im Autoklaven

		Seite
VII.	Darstellung der Decalindiole-1,4 aus ar-Tetralindiol-1,4 und 1,4-Dihydroxynaphthalin	125
	1. Hydrierung von ar-Tetralindiol-1,4 bei 150°	125
	2. Hydrierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin	125
	3. Aufarbeitung der Diolgemische	126
	4. Reinigung der Decalindiole-1,4; Derivate und Analysen	131
	5. Versuche zur Gaschromatographie der Decalindiole-1,4 und ihrer Diacetate	141
	6. Hydrierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin und gaschromatographische Analyse	143
VIII.	Dien-Synthese	146
	1. $\Delta^2\Delta^6$-cis-Hexahydronaphthalindion-1,4	146
	2. Δ^6-cis-Octalindion-1,4	146
	3. cis-Decalindion-1,4	147
	4. trans-Decalindion-1,4	148
IX.	Versuche zur Reduktion von trans-Decalindion-1,4	151
	1. Reduktion mit Natrium in Äthanol	151
	2. Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol	152
	3. Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig / Salzsäure	153
	4. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid	154
	5. Reduktion mit Natriumborhydrid	156
	6. Reduktion mit Natriumborhydrid unter verschiedenen Bedingungen und gaschromatographische Analyse	163
	7. Aufarbeitung der Gemische aus den Versuchen 2) und 6)	165

		Seite
X.	Versuche zur Hydrierung von cis-Decalindion-1,4	167
	1. Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol	167
	2. Hydrierung mit gebrauchtem Platindioxyd in Äthanol	169
	3. Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig / Salzsäure	171
	4. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid	172
	5. Reduktion mit Natriumborhydrid	174
	6. Reduktion mit Natriumborhydrid unter verschiedenen Bedingungen und gaschromatographische Analyse	175
	7. Hydrierung im Autoklaven	176
	8. Versuch einer Trennung der Decalindiol-diacetate-1,4	177
XI.	Versuche zur Reduktion von Δ^6-cis-Octalindion-1,4	179
XII.	Versuche zur Bestimmung der Konfiguration	181
	1. p-Toluolsulfonsäureester	181
	2. Bestimmung der Verteilungszahlen	181
XIII.	Darstellung größerer Mengen einzelner Diole	183
B.	Pyrolyse der Decalindiol-diacetate; Hexahydronaphthaline	186
	Vorbemerkung	186
I.	Apparatives und Allgemeines zur Versuchstechnik	186
II.	Ausgangssubstanzen	194

Seite

III. Vorversuch zur Wasserabspaltung aus Decalindiolen-1,4 196

IV. Versuche zur Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-1,4 und Reduktion der Hexaline mit Natrium in flüssigem Ammoniak 197

V. Präparative Trennung eines Hexalingemisches; $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalin, $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin und $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin 211

VI. Versuche zur Umlagerung von Hexalinen und Octalinen mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak 218

VII. Versuche zur Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-2,3 221

VIII. Versuche zur Darstellung von $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin aus dem Tosylat des meso-cis-Diols IV 224

Anhang

Experimentelle Daten zu den IR- und UV-Spektren 229

I. IR-Spektren 229

II. UV-Spektren 231

Theoretischer Teil

Einleitung

Im Verlauf ihrer Arbeiten über die Reduktion aromatischer Verbindungen mit Natrium in flussigem Ammoniak haben W. Hückel und U. Wörffel [1)2)] auch die Reduktion des Tetralins untersucht. Während die Methode nach W. Hückel und H. Bretschneider [3)] nicht zum Ziele führte, erhielten sie nach der Methode von A.J. Birch [4)] das $\Delta^{2,3}$ $\Delta^{9,10}$-Hexalin, also ein Hexahydronaphthalin mit isolierten Doppelbindungen, deren Lage sie durch Abbaureaktionen nachweisen konnten.

Über unsubstituierte Hexaline mit konjugierten Doppelbindungen ist bisher nur sehr wenig bekannt geworden. Durch Wasserabspaltung aus trans-9,10-Dihydroxydecalin mit verd. Schwefelsäure haben S. Nametkin und E. Glagolewa [5)] ein Hexalin erhalten, dessen Struktur jedoch unaufgeklärt blieb. Der Bildungsweise nach konnte es sich sowohl um das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin handeln als auch um das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin oder um ein Gemisch beider Kohlenwasserstoffe, wenn man von außerdem noch möglichen Umlagerungen unter dem Einfluß der Schwefelsäure absieht. W. Hückel und U. Wörffel [1)] arbeiteten die Vorschrift von Nametkin nach und erhielten reines $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin. Seine Struktur ergab sich aus der Lage des UV-Absorptionsmaximums bei 236 mμ (ε = 13650) und aus dem Ausbleiben der Addition von Maleinsäureanhydrid, die für Diene mit cis-konjugierten Doppelbindungen charakteristisch wäre.

---

1) W. Hückel und U. Wörffel, Chem.Ber. 89, 2098 [1956].
2) U. Wörffel, Diss. Tübingen 1956.
3) W. Hückel und H. Bretschneider, Liebigs Ann.Chem. 540, 157 [1939].
4) A.J. Birch, J.chem.Soc. (London) 1944, 430 und 1950, 1551.
5) S. Nametkin und E. Glagolewa, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 1573 [1929].

Die UV-Absorption trans-konjugierter Diene liegt zwischen 220 und 240 mμ , die der cis-konjugierten Diene bei längeren Wellenlängen (250 - 280 mμ).

Ein Hexalin mit cis-konfigurierten Doppelbindungen haben R.P. Linstead und V.C.E. Burnop [6] beschrieben. Sie erhielten den Kohlenwasserstoff aus Δ^2-Octalol-1 durch Wasserabspaltung mit Kaliumhydrogensulfat und mit wässrig alkoholischer Salzsäure. Das Dien addierte Maleinsäureanhydrid; aus seiner Bildungsweise schlossen Linstead und Burnop auf die Struktur eines $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalins. Eine nähere Charakterisierung fehlt jedoch, auch die Möglichkeit von Umlagerungen wurde nicht in Betracht gezogen.

In einer Arbeit von S. Dev [7] wird das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin erwähnt. Die experimentellen Angaben lassen jedoch bedeutende Zweifel aufkommen, daß der Autor diesen Kohlenwasserstoff in Händen hatte (s.Theor.Teil B).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, einen Weg zur Darstellung von Hexalinen zu finden, die beide Doppelbindungen im gleichen Ring tragen, also cis-konjugierte Diene sind. Die Kohlenwasserstoffe, in denen die Konfiguration des cis-Butadiens fixiert ist, sollten mit dem $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin, in dem die Konfiguration des trans-Butadiens fixiert ist, und dem $\Delta^{2,3}$ $\Delta^{9,10}$-Hexalin mit isolierten Doppelbindungen verglichen werden.

Für die Einführung zweier Doppelbindungen in den gleichen Ring des Decalins boten sich folgende Möglichkeiten an:

1. Die Wasserabspaltung aus Decalindiolen,
2. die Pyrolyse der Decalindiol-diacetate,

---

6) R.P. Linstead und V.C.E. Burnop, J.chem.Soc. (London) 1940, 723.

7) S. Dev, J.Ind.chem.Soc. 34, 121 [1957].

3. Abspaltungsreaktionen mit den entsprechenden Diaminoverbindungen, wie erschöpfende Methylierung, Umsetzung mit salpetriger Säure oder Spaltung der Aminoxyde nach A.C. Cope [8].

Von diesen Möglichkeiten wurde die Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-1,4 ausgewählt. Hierzu war es notwendig, zunächst die isomeren Decalindiole-1,4 darzustellen, zu trennen, und ihre Konfiguration festzulegen, da zu erwarten war, daß die einzelnen Isomeren je nach Stellung der Hydroxylgruppen in verschiedener Richtung abspalten. Die Arbeit ist deshalb in zwei Abschnitte gegliedert; im ersten Abschnitt (A) werden die isomeren Decalindiole-1,4 behandelt, im zweiten Abschnitt (B) die Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-1,4 und die hierbei entstandenen Hexahydronaphthaline.

8) A.C. Cope, Th.T. Foster und Ph.H. Towle, J.Amer.chem.Soc. 71, 3929 [1949].

A. Die stereoisomeren Decalindiole-1,4.

I. Die Stereochemie der Decalindiole-1,4.

Durch die Arbeiten von W. Hückel [9] ist bekannt, daß das Decahydronaphthalin in zwei stereoisomeren Formen existiert, nämlich cis-Decalin und trans-Decalin. Sie bestehen aus je zwei Cyclohexanringen, denen die Kohlenstoffatome 9 und 10 gemeinsam sind, und unterscheiden sich sterisch nur hinsichtlich der Ringverknüpfung.

Der Cyclohexanring selbst kann infolge seiner Beweglichkeit verschiedene Konstellationen durchlaufen. Neuere Untersuchungen [10] haben jedoch ergeben, daß das Cyclohexan hauptsächlich in der Sesselform vorliegt. Für das Cyclohexanol ergeben sich demnach zwei mögliche Konstellationen, die durch Umklappen des Ringes von einer Sesselform in die andere ineinander übergeführt werden können. Eine Hydroxylgruppe als Substituent stent dann einmal axial, d.h. senkrecht zu der von den Kohlenstoffatomen 2,3,5 und 6 gebildeten Ebene, und einmal äquatorial, d.h. in der Richtung der Ebene (s.Abb.1).

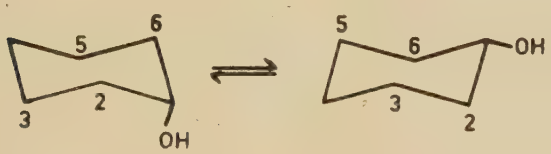


Abb. 1

9) z.B. W. Hückel und H. Friedrich, Liebigs Ann.Chem.451, 109 [1926] und W. Hückel, Nachr.K.Ges.Wiss.Göttingen 1923, 43.

10) z.B. O. Hassel, Tids.Kjemi Bergvesen 3,32 [1943]; C.W. Beckett, K.S. Pitzer und R. Spitzer, J.Amer.chem. Soc. 79, 2488 [1947].

Durch Einführung einer weiteren Hydroxylgruppe in 4-Stellung gelangt man zum Chinit, von dem nun zwei Konfigurationsisomere möglich sind, die cis- und die trans-Form, die ihrerseits, wenn man nur die Sesselform betrachtet, in zwei Konstellationen auftreten können, die aber wieder durch Umklappen ineinander überführbar, also nicht trennbar sind. Beide Hydroxylgruppen im trans-Chinit (s.Abb.2) stehen axial, bzw. äquatorial, im cis-Chinit steht eine Hydroxylgruppe axial und die andere äquatorial.

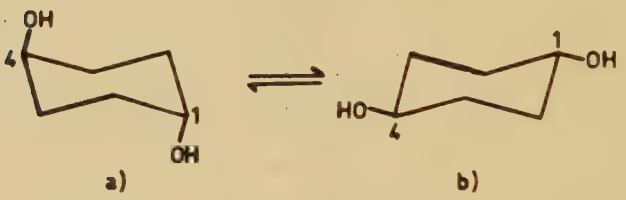


Abb. 2

Von den beiden Sesselformen des trans-Chinits können durch Einführung zweier axialer Methylgruppen am Kohlenstoffatom 2 und 3 echte Konfigurationsisomere abgeleitet werden, die zwar umklappen, aber nicht mehr ineinander übergeführt werden können. In Abb. 3 sind die vier möglichen Formen dargestellt.

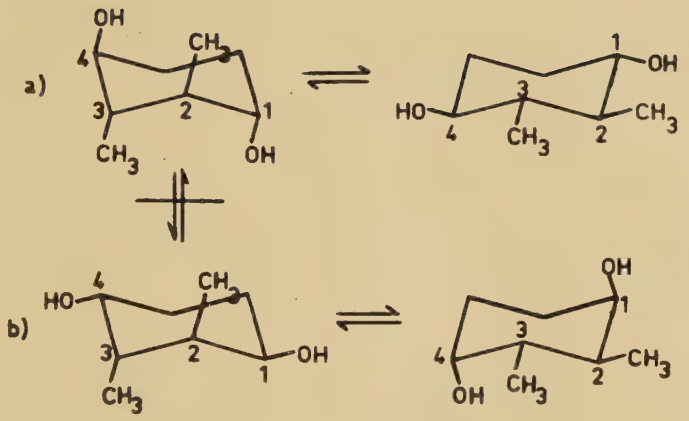


Abb. 3

Die gleichen Uberlegungen lassen sich auf den cis-Chinit übertragen und auch auf die Formen, die eine Methylgruppe axial und die andere äquatorial tragen. Hier treten also eine Reihe von Isomeren auf, die trennbar sein sollten.

Ersetzt man nun die beiden axialen, also trans-ständigen Methylgruppen durch einen zweiten Sechsring, so entstehen die 1,4-Diole des trans-Decalins. Durch die trans-Verknüpfung werden beide Ringe in einer Sesselform fixiert. Sie lassen sich nicht mehr in die andere Sesselform umklappen. Damit ist aber nicht nur die Konfiguration, sondern auch die Konstellation festgelegt, d.h. die Konfigurationsisomeren sind gleichzeitig auch Konstellationsisomere, solange man für beide Ringe an der Sesselform festhält.

Die Betrachtung der Modelle lehrt, daß sich vom trans-Decalin drei isomere 1,4-Diole ableiten lassen (s.Abb.4-6; in den Abb. 4 a - 6 a ist die Konfiguration an den Kohlenstoffatomen 1,4,9 und 10 schematisch verdeutlicht).

Das trans-Diol I [11] (Abb. 4, 4a) trägt beide Hydroxygruppen axial, sie stehen in trans-Stellung zueinander, die Konfiguration, bezogen auf 9^c, ist $1^c4^t9^c10^t$.

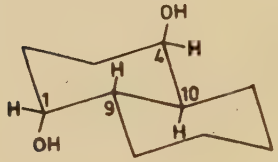


Abb. 4

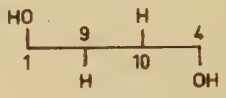
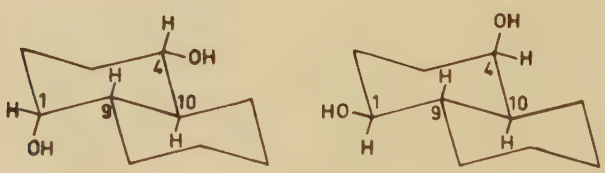


Abb. 4 a

trans-Diol I

Im trans-Diol II (Abb. 5, 5a) ist eine Hydroxylgruppe axial und eine äquatorial angeordnet. Hier besteht zwar die Möglichkeit, zwei Konstellationsisomere zu konstruieren (1^a, 4^e und 1^e, 4^a), der Vergleich der Modelle zeigt jedoch, daß sie identisch sind. Die Hydroxylgruppen stehen zueinander in cis-Stellung, die Konfiguration, bezogen auf 9^c, ist 1^t, $4^t9^c10^t$.

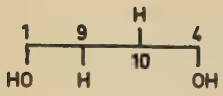


II

Abb. 5

---

11) Die Bezeichnung der Diole mit den Ziffern I - VI ist aus der Reihenfolge im Gaschromatographen hergeleitet, die Vorsilben "cis" und "trans" beziehen sich auf die Ringverknüpfung.



II

Abb. 5 a

trans-Diol II

Abb. 6 und 6 a zeigen das trans-Diol III mit zwei äquatorialen Hydroxylgruppen, die wieder in trans-Stellung zueinander angeordnet sind, die Konfiguration ist $1^t4^c9^c10^t$.

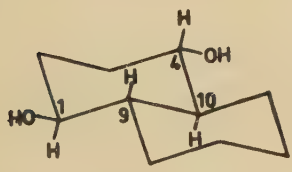


Abb. 6

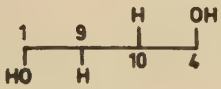


Abb. 6 a

trans-Diol III

Infolge der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome 1 und 4 lassen sich zu den drei trans-Diolen die entsprechenden Spiegelbilder konstruieren, d.h. die trans-Decalindiole-1,4 bilden Racemate.

Vom cis-Decalin leiten sich, wie die Abbildungen 7 und 8 zeigen, ebenfalls drei 1,4-Diole ab. Da hier jedoch im Gegensatz zum trans-Decalin-System die Ringe beweglich bleiben, die Sesselformen also nicht so starr sind wie im trans-Decalin, fallen Konstellation und Konfiguration nicht mehr zusammen. Die Betrachtung der Modelle zeigt, daß zwei Formen mit zueinander cis-ständigen Hydroxylgruppen möglich sind (s. Abb. 7, cis-Diol IV und V). Jeweils eine OH-Gruppe steht

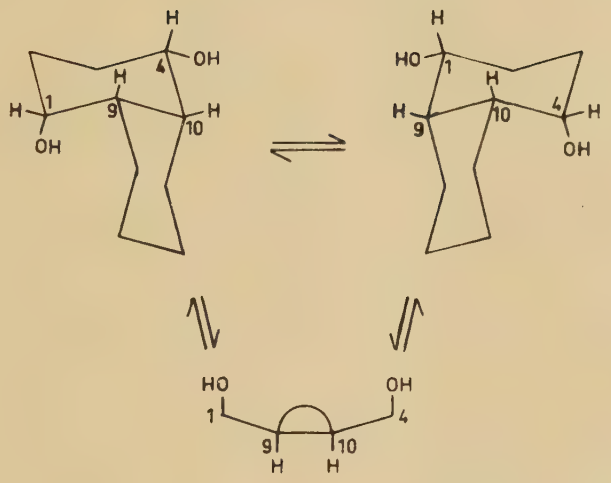
axial, die andere äquatorial, und beim Umklappen wird die wahre cis-Lage durchlaufen; die Stellung der OH-Gruppen zur Ringverknüpfung an C_9 und C_{10} ist jedoch nicht die gleiche. Die beiden cis-Diole IV und V sind also nicht identisch. Beim Umklappen der einen Sesselform in die andere entsteht in beiden Fällen das jeweilige Spiegelbild der ursprünglichen Form. Somit lassen sich zu den cis-Diolen IV und V im Gegensatz zu den trans-Diolen keine Spiegelbildisomeren konstruieren; die beiden Diole liegen demnach als meso-Formen vor.

Das meso-cis-Diol IV besitzt - starre Sesselformen vorausgesetzt - an C_1 ein axiales und an C_4 ein äquatoriales Hydroxyl, nach dem Umklappen steht das Hydroxyl an C_1 äquatorial, das an C_4 axial. Die Konfiguration, bezogen auf 9^c, ist $1^c4^c9^c10^c$, es handelt sich also um die extreme cis-Form.

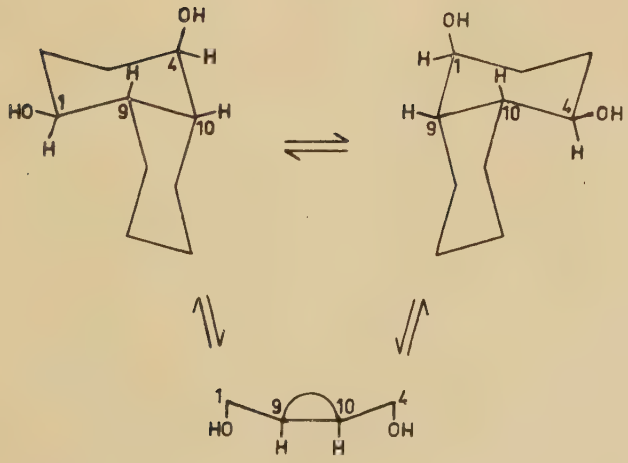
Im meso-cis-Diol V, aus der gleichen Richtung betrachtet, steht das Hydroxyl an C_1 äquatorial und das an C_4 axial, nach dem Umklappen an C_1 axial und an C_4 äquatorial. Die Konfiguration, bezogen auf 9^c, ist $1^t4^t9^c10^c$.

Das cis-Diol VI als letztes Diol der cis-Decalinreihe bildet, wie die drei trans-Diole, ein Racemat. Die Hydroxylgruppen können, wie Abb. 8 zeigt, sowohl äquatorial wie axial angeordnet sein. Nach dem Umklappen, wobei eine wahre trans-Stellung der OH-Gruppen zueinander durchlaufen wird, entsteht jeweils das Spiegelbild der anderen Form. Die Konfiguration, bezogen auf 9^c, ist $1^t4^c9^c10^c$.

Insgesamt können somit vom Decalin sechs stereoisomere 1,4-Diole abgeleitet werden, von denen je drei dem cis- und trans-Decalin-System angehören. Die möglichen Konfigurationen und Konstellationen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

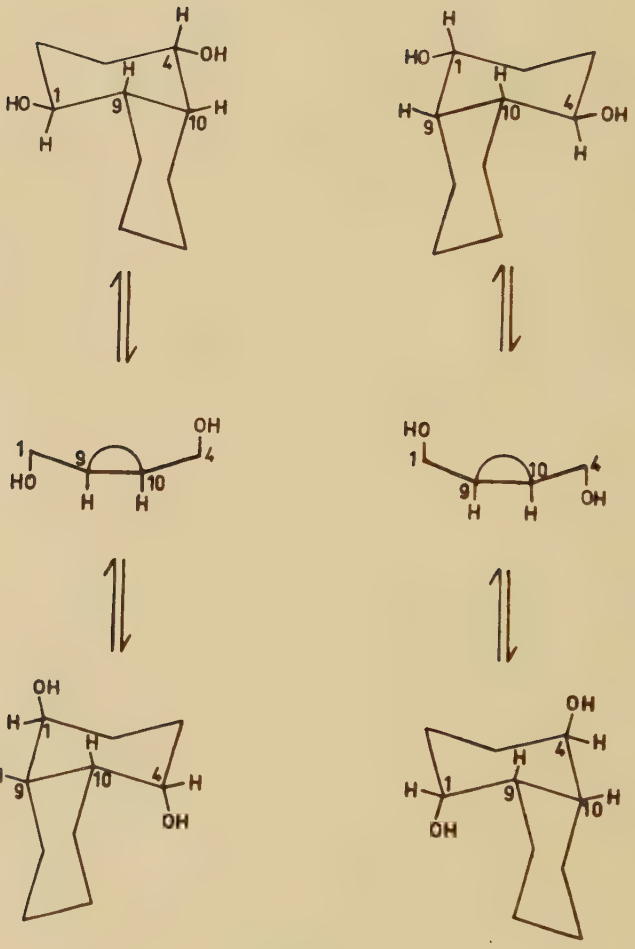


IV



V

Abb. 7
meso-cis-Diole IV u. V



VI

Abb. 8
rac. cis-Diol VI

Diol		Ring-Syst.	Konfig. bez.auf 9^c	Konfig. bez.auf OH zueinander	Konstell.
I	rac.	trans	$1^c4^t9^c10^t$	trans	1^a4^a
II	rac.	trans	$1^t4^t9^c10^t$	cis	1^a4^e
III	rac.	trans	$1^t4^c9^c10^t$	trans	1^e4^e
IV	meso	cis	$1^c4^c9^c10^c$	cis	$1^a4^e \rightleftharpoons 1^e4^a$
V	meso	cis	$1^t4^t9^c10^c$	cis	$1^e4^a \rightleftharpoons 1^a4^e$
VI	rac.	cis	$1^t4^c9^c10^c$	trans	$1^e4^e \rightleftharpoons 1^a4^a$

Tabelle 1.

II. Wege zur Darstellung der Decalindiole-1,4.

Die 1,4-Dihydroxydecaline sind prinzipiell nach zwei Methoden zugänglich: Durch vollständige Hydrierung von Naphthochinon-1,4, analog der Darstellung des Chinits, oder durch Reduktion der Decalin-dione-1,4.

Die ersten Versuche zur Gewinnung hydrierter Naphthochinone unternahmen E. Bamberger und F. Lengfeld [12]. Sie reduzierten Naphthylamin-1 mit Natrium in Amylalkohol und erhielten nach der Oxydation des entstandenen Tetrahydronaphthylamins mit Chromsäure das Tetrahydronaphthochinon-1,4, ein Δ^2, Δ^9-Hexalindion-1,4 (Abb. 9). Reduktion mit schwefliger Säure führte zum ar-Tetralindiol-1,4 (Abb. 9a).

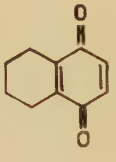


Abb. 9

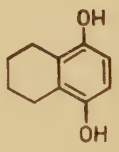


Abb. 9a

An diese Arbeit anknüpfend hydrierte A. Skita [13] Naphthochinon-1,4 mit Platin in Essigsäure. Er erhielt ebenfalls das ar-Tetralindiol-1,4. Der substituierte Kern des Naphthalins wurde also nicht angegriffen. Auch bei den hier einsetzenden eigenen Versuchen wurde beobachtet, daß der substituierte Kern der Hydrierung erheblichen Widerstand ent-

12) E. Bamberger und F. Lengfeld, Ber.dtsch.chem.Ges. 23, 1130 [1890].

13) A. Skita und W. Rohrmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 63, 1479 [1930].

gegensetzt. Offenbar ist dieser Widerstand auf die polaren Gruppen am aromatischen Kern des zunächst entstehenden Naphthohydrochinons zurückzuführen. Die vollständige Hydrierung gelang erst bei wesentlich schärferen Bedingungen, als Skita angewendet hatte (vgl. Abschnitt III).

Die Decalindiole lassen sich nun zwar durch Hydrierung des Tetralindiols darstellen, können jedoch a priori keinem der beiden möglichen Decalin-Systeme zugeordnet werden, da sich bei der katalytischen Hydrierung beide Systeme bilden können, wie ja auch die Hydrierung des Naphthalins zu einem Gemisch von cis- und trans-Decalin führt [14].

Diese Zuordnung ermöglicht als zweite Darstellungsmethode die Reduktion des durch Dien-Synthese aus Butadien und p-Benzochinon zugänglichen cis-, bzw. trans-Decalindions-1,4. K. Alder und G. Stein [15] haben diese beiden Diketone synthetisiert und ihre Struktur durch Abbau des trans-Dions zur trans-Hexahydrophthalsäure, des cis-Dions zur Adipinsäure aufgeklärt. Wie Alder und Stein nachweisen konnten, ist die Dien-Synthese eine reine cis-Addition [16], aus Butadien und p-Benzochinon entsteht das Δ^2, Δ^6-cis-Hexalindion-1,4 (Abb. 10), das sich mit Zinkstaub in Eisessig zum Δ^6-cis-Octalindion-1,4 (Abb. 10 a) reduzieren läßt. Katalytische Hydrierung mit Palladium schließlich führt zum cis-Decalindion-1,4 (Abb. 10 b). Dieses kann dann mit siedendem Essigsäureanhydrid in das trans-Decalindion umgelagert werden. Hieraus sind die Decalindiole mit definierter Ringverknüpfung durch Reduktion der Ketogruppen leicht zugänglich (s. Abschnitt IV).

---

14) W. Hückel, Liebigs Ann.Chem. 441, 1 [1925].
15) K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann.Chem. 501, 278[1933].
16) K. Alder und G. Stein, Angew.Chem. 50, 510 [1937].

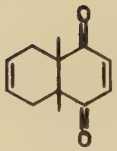


Abb. 10

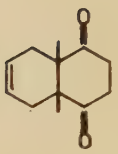


Abb. 10a

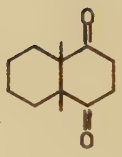


Abb. 10b

Ein dritter Weg ist inzwischen von P. Baumann und V. Prelog aus einer ganz anderen Problemstellung heraus beschritten worden [17]. Im Verlauf ihrer Arbeiten über Reaktionen mit Mikroorganismen untersuchten sie auch die mikrobiologische Reduktion der beiden 1,4-Diketone des Decalins. Diese Methode führt jedoch stereospezifisch zu den optisch aktiven Verbindungen, deren Konfiguration mit Hilfe der optischen Rotationsdispersion und Messung der Oxydationsgeschwindigkeit mit Chrom-VI-oxyd in Eisessig ermittelt wurde (vgl. Abschn. V).

17) P. Baumann und V. Prelog, Helv.chim.Acta 41, 2362 [1959].

III. Die Hydrierung von Naphthochinon-1,4.

Die eigenen Versuche zur Hydrierung von Naphthochinon schlossen an die Arbeit von Skita [13] an. Skita hatte das Chinon mit kolloidem Platin in Eisessig bei 50° und 3 at hydriert und das entstandene Tetralindiol durch sein Diacetat charakterisiert, das er auch durch katalytische Hydrierung von 1,4-Diacetoxynaphthalin erhielt. In beiden Fällen scheint jedoch die Hydrierung auf der Stufe des Tetralins stehen geblieben zu sein. Das Auftreten geringer Mengen eines farblosen Öls deutet aber darauf hin, daß ein Teil unter Wasserabspaltung bis zum Decalin durchhydriert worden war. Vorher schon waren das Tetralindiol und sein Diacetat von O. Diels und K. Alder auf anderem Wege dargestellt und beschrieben worden [18].

Der Versuch von Skita wurde in abgeänderter Form nachgearbeitet. Die Hydrierung des Naphthochinons mit Platinmohr in Eisessig bei Zimmertemperatur in der Schüttelente verlief erwartungsgemäß viel langsamer als dort und führte in Ausbeuten von maximal 38 % ebenfalls nur bis zum ar-Tetralindiol-1,4, Schmp. 178 - 180°. Wesentlich bessere Ergebnisse waren dagegen bei der Hydrierung mit Platindioxyd in Eisessig zu erzielen. Hier dauerte die Reaktion bei Zimmertemperatur in der Schüttelente nur 7 - 13 Stdn. (gegenüber 90 - 238 Stdn. mit Platinmohr, je nach Beschaffenheit des Katalysators) und brachte Ausbeuten von 77 - 90 % an ar-Tetralindiol. Das farblose Öl, das auch Skita beobachtet hatte, trat bei diesen Versuchen ebenfalls auf. Die Charakterisierung der Dihydroxyverbindung erfolgte wie bei Skita über das Diacetat, Schmp. 188 - 189°, und dessen Rückverseifung mit alkoholischer Kalilauge nach Diels und Alder [18].

---

18) O. Diels und K. Alder, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 2337 [1929], dort Seite 2346.

Versuche zur weiteren Hydrierung des Tetralindiols mit Platinoxyd in Eisessig unter diesen Bedingungen blieben erfolglos. Auch das Diacetat ließ sich mit Platinoxyd weder in Athanol noch in Eisessig weiterhydrieren. Es konnte lediglich eine kleine Menge eines farblosen Öls, Sdp. 184°, isoliert werden, das seinem Siedpunkt nach Decalin sein könnte. Von 5 g Ausgangsprodukt wurden 2 g unverändert zurückgewonnen, der Verbrauch von 1,5 l Wasserstoff entspricht genau der theoretisch notwendigen Menge, um die restlichen 3 g unter Abspaltung von Essigsäure zum Decalin durchzuhydrieren.

Daraufhin wurden die Versuche zur Hydrierung von Naphthochinon mit Raney-Nickel in Athanol unter Druck fortgesetzt. Um Wasserabspaltung zu vermeiden, wurde zunachst Tetralindiol-diacetat eingesetzt. Trotz Anwendung von 150 at Wasserstoffdruck bei 100° über 24 Stan. kam die Reaktion nicht sichtbar in Gang. Das Ausgangsmaterial blieb zum weitaus großten Teil unverändert, lediglich eine kleine Menge weißer Nadeln, Schmp. 133,5 - 134,5°, konnte isoliert werden. Die aus den Werten der Verbrennungsanalyse berechnete Summenformel $C_{12}H_{14}O_3$ ließ allerdings darauf schließen, daß es sich bei diesem Produkt nicht um ein Decalindioldiacetat handelte (Summenformel $C_{14}H_{22}O_4$), sondern um das Monoacetat des Tetralindiols. Demnach war also nur ein Molekül Essigsäure abgespalten worden. Durch die beiden Acetoxygruppen wird offensichtlich die Reaktionsträgheit des aromatischen Kerns gegenüber der Hydrierung noch verstärkt.

Wie groß diese Widerstandsfähigkeit ist, zeigt die Hydrierung des ar-Tetralindiols-1,4 selbst. Noch bei 100° und 195 at wurde der aromatische Kern nicht angegriffen; erst bei 150° und 200 at setzte die Wasserstoffaufnahme ein. Ein Teil des öligen Reaktionsprodukts wurde im Vakuum destilliert, $Sdp._{14}$ 180 - 190°, (geringer Vorlauf), das Destillat erstarrte glasartig (Schmp. unscharf zwischen

80 und 120°) und kristallisierte, ebenso wie ein anderer Teil des öligen Rohprodukts, beim Anreiben mit Essigester. Oftmaliges Umkristallisieren aus Essigester führte schließlich zu farblosen Nadeln, Schmp. 155,5 - 156,5°. Nach weiterer Reinigung durch Chromatographie an Aluminiumoxyd schmolz die Substanz bei 156,5 - 157,5°. Die Verbrennungsanalyse ergab, daß es sich um ein Decalindiol handelte, das nach seiner Bildungsweise die Hydroxylgruppen nur in 1,4-Stellung tragen konnte. Das Diol wurde durch Überführung in sein Diacetat, Schmp. 69 - 70°, und sein Dibenzoat, Schmp. 118 - 119° charakterisiert. Die Mutterlaugen lieferten Gemische, die sich durch fraktionierte Kristallisation nicht weiter trennen ließen.

Um den Umweg über das Tetralindiol zu vermeiden, wurde versucht, das 1,4-Naphthochinon selbst im Autoklaven mit Raney-Nickel zu hydrieren. Das Rohprodukt verharzte jedoch bei der Aufarbeitung.

Erfolgreich war dagegen die Hydrierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin (Naphthohydrochinon) mit Raney-Nickel bei 150° und 200 at Wasserstoffdruck. Aus dem öligen Reaktionsprodukt konnte durch Kristallisation mit Essigester wieder eine Substanz vom Schmp. 155,5 - 156,5° erhalten werden, die sich durch Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Diol identifizieren ließ. Die Mutterlaugen lieferten wieder nur Gemische.

Damit war erstmalig ein Decalindiol-1,4 rein dargestellt und charakterisiert worden. Gleichzeitig war erwiesen, daß sich Naphthochinon-1,4 über Tetralindiol, bzw. Naphthohydrochinon in Decalindiole-1,4 überführen lässt.

Die bei der Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte von ar-Tetralindiol und 1,4-Dihydroxynaphthalin aus den Mutterlaugen isolierten Substanzgemische (Schmp. 123 - 135°, 90 - 123°, 116 - 127°, 120 - 128°, 141 - 146° und ölige An-

teile) konnten durch fraktionierte Kristallisation nicht weiter getrennt werden. Bei gelindem Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure trat eine intensiv rote Farbe auf; diese Farbreaktion gelang auch mit dem Diol vom Schmp. 156,5 - 157,5°, dagegen nicht mit den Ausgangsstoffen, sodaß der Schluß nahe lag, daß es sich um Decalindiolgemische handelte [19]. Die Reaktion wurde mit allen durch Reduktion erhaltenen Substanzen ausgeführt.

Die Trennung der Diolgemische erfolgte teils durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxyd, teils durch fraktionierte Kristallisation der Benzoylverbindungen. Während mit Chloroform als Elutionsmittel keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden konnten, führte die Anwendung von Gemischen aus Essigester und Petroläther (Sdp. 50 - 70°) zum Erfolg.

Aus den Gemischen vom Schmp. 123 - 135° und 90 - 123° ließen sich auf diese Weise außer dem bereits bekannten Diol (Schmp. 156,5 - 157,5°) drei neue Diole isolieren, die durch erneute Chromatographie und Umkristallisieren gereinigt und über ihre Diacetate und Dibenzoate charakterisiert wurden.

Als erstes erschien ein Diol vom Schmp. 159 - 160° (Diacetat Schmp. 116 - 117°, Dibenzoat Schmp. 198,5 - 199°), gefolgt von dem Diol Schmp. 156,5 - 157,5°, mit dem es laut Mischschmelzpunkt (145°) nicht identisch ist. Das dritte Diol hatte den Schmelzpunkt 166 - 167° (Diacetat Schmp. 93 - 94°, Dibenzoat Schmp. 101 - 102°) und das letzte schmolz bei 127 - 128° (Diacetat Schmp. 51 - 52°, Dibenzoat Schmp. 102 - 104°). Dieses letzte Diol bildete allerdings hauptsächlich die Monobenzoylverbindung, Schmp. 104 - 105°;

---

19) Solche Farbreaktionen sind auch beim α-Indanol beobachtet worden (F. Mößner, Diss. Tübingen 1960).

das Dibenzoat fand sich nur in den Mutterlaugen in geringer Menge.

Die zwischen den beiden Diolen vom Schmp. 159 - 160° und Schmp. 156,5 - 157,5° gelegenen Mischfraktionen konnten durch fraktionierte Kristallisation des benzoylierten Gemisches aus Petroläther und Äthanol in die Dibenzoate der beiden genannten Diole getrennt werden.

Die chromatographische Trennung des Gemisches vom Schmp. 141 - 146,5° führte zu den Diolen Schmp. 159 - 160°, 156,5 - 157,5° und 166 - 167°.

Nachdem nun in den durch Hydrierung von ar-Tetralindiol-1,4 und Naphthohydrochinon unter Druck erhaltenen Produkten vier Decalindiole-1,4 nachgewiesen waren, lag die Vermutung nahe, daß auch die beiden letzten der sechs möglichen Isomeren darin enthalten waren. Diese Vermutung fand mit der chromatographischen Trennung der Gemische vom Schmp. 116 - 127° und 120 - 128°, vereinigt mit den öligen Anteilen, ihre Bestätigung, die in einem Zuge zu allen sechs Diolen führte. Neu hinzu kamen ein Diol vom Schmp. 145,5 - 146,5° (Diacetat Schmp. 114 - 115°, Dibenzoat Schmp. 144 - 145°) und ein Diol vom Schmp. 93 - 94° (Diacetat Schmp. 73 - 73,5°, Dibenzoat Schmp. 151 - 152°).

Damit war die Arbeitshypothese bestätigt, daß die katalytische Hydrierung von ar-Tetralindiol-1,4 und 1,4-Dihydroxynaphthalin mit Raney-Nickel unter Druck zu einem Gemisch aller sechs stereoisomeren Decalindiole-1,4 führen sollte. In Tabelle 2 sind die Diole und ihre Derivate in der Reihenfolge zusammengefaßt, in der sie sich säulenchromatographisch isolieren lassen. Die Konfiguration bleibt noch offen, da sich über den sterischen Ablauf der Hydrierung zunächst keine Aussagen machen lassen.

	Diol	Diacetat	Dibenzoat
I	145,5 - 146,5°	114 - 115°	144 - 145°
IV	93 - 94°	73 - 73,5°	151 - 152°
III	159 - 160°	116 - 117°	198,5 - 199°
VI	156,5 - 157,5°	69 - 70°	118 - 119°
II	166 - 167°	93 - 94°	101 - 102°
V	127 - 128°	51 - 52°	102 - 104°

Tabelle 2

Schmelzpunkte der Decalindiole-1,4 und ihrer Derivate.

Als zur Zeit genaueste Methode zur Prüfung der Diole hinsichtlich ihrer Reinheit bot sich die Gaschromatographie an. Gleichzeitig war damit die Möglichkeit gegeben, Gemische unbekannter Zusammensetzung zu analysieren.

Zur Prüfung der Trennleistung wurde ein eingewogenes Gemisch aller sechs Diole aufgegeben; Abb. 11 zeigt das Fraktogramm. Die Trennung war ausgezeichnet und das Gaschromatogramm ließ sich planimetrisch auch gut auswerten. Die planimetrisch ermittelte Zusammensetzung stimmte mit der aus den Einwaagen berechneten gut überein (vgl. Exp. Teil I). Zur Identifizierung der Komponenten wurden die Diole einzeln aufgegeben, wobei gleichzeitig festgestellt werden konnte, daß sie einheitlich waren.

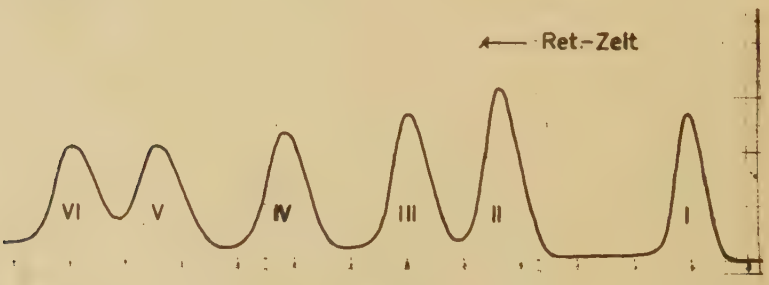


Abb. 11

Fraktogramm eines Gemisches der sechs Decalindiole-1,4.

Die Reihenfolge der Diole im Gaschromatographen war eine völlig andere als bei der Säulenchromatographie, da es sich um ein Verteilungsverfahren handelt, dessen Verlauf vor allem durch den räumlichen Bau der Moleküle beeinflußt wird, während bei der Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxyd die Wechselwirkungen der Substituenten mit dem Trägermaterial eine größere Rolle spielen (vgl. Abschn. V). Im folgenden werden die Diole mit den Ziffern I - VI bezeichnet, die der Reihenfolge im Gaschromatographen entspricht (s. Tabelle 3).

Diol	Schmp.	Retentionszeit x) min.
I	145,5 - 146,5°	113,5
II	166 - 167°	137,5
III	159 - 160°	147,5
IV	93 - 94°	163
V	127 - 128°	175
VI	156,5 - 157,5°	187

x) Bedingungen siehe Experim. Teil I

Tabelle 3

Bezeichnung und Reihenfolge der Decalindiole-1,4 im Gaschromatographen.

Im Gegensatz zu den Diolen ließen sich die Diacetate gaschromatographisch nicht vollständig trennen.

Nachdem nun alle sechs Decalindiole-1,4 in reiner Form dargestellt und gaschromatographische Analysen von Gemischen sowohl qualitativ wie quantitativ möglich waren, wurde die Hydrierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin mit Raney-Nickel bei 150° und 200 at wiederholt und das Rohprodukt analysiert. Der Katalysator wurde hierzu nicht wie bei den vorangegangenen Versuchen selbst aus Nickel-Aluminiumlegierung hergestellt, sondern von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen (BASF) bezogen. Die Analyse im Gaschromatogra-

phen zeigte, daß außer den sechs Diolen erhebliche Mengen an Kohlenwasserstoffen entstanden sein müssen. Die Destillation im Vakuum ergab dann auch über 70 % niedriger siedende Anteile. Der Gehalt an Nebenprodukten war bei der Hydrierung mit selbst hergestelltem Raney-Nickel dagegen immer sehr niedrig gewesen. Die Natur des Katalysators hat demnach großen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion.

Die planimetrische Auswertung des Fraktogramms ohne Berücksichtigung des Vorlaufs ergab 1 % Diol I, 10 % Diol II, 15 % Diol III, 7,5 % Diol IV, 28 % Diol V und 38,5 % Diol VI.

IV. Die Reduktion von cis- und trans-Decalindion-1,4.

Zur Darstellung der beiden stereoisomeren 1,4-Diketone des Decalins dienten die Arbeitsvorschriften von Alder und Stein [15], sowie von P.A. Robins und J. Walker [20]. Die Hydrierung des durch cis-Addition von Butadien an p-Benzochinon und nachfolgende Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig gewonnenen Δ^6-cis-Octalindions-1,4 zum cis-Decalindion erfolgte allerdings nicht wie bei Alder und Stein mit kolloidem Palladium, sondern mit fein verteiltem Palladium auf Calciumcarbonat. Die Umlagerung des cis-verknüpften Dions in das trans-Decalindion gelang nicht nur mit Essigsäureanhydrid [15], sondern auch durch Chromatographie an alkalischem Aluminiumoxyd. Beide Diketone wurden über die Dioxime charakterisiert.

Durch die Reduktion der beiden Diketone war es möglich, die Diole der cis- und trans-Decalinreihe getrennt zu synthetisieren und so die bei den Hydrierungen im Autoklaven gewonnenen Diole hinsichtlich ihrer Ringverknüpfung zuzuordnen, da bei der Reduktion des trans-Dions keine nennenswerten Umlagerungen zu erwarten waren, nachdem es selbst durch Umlagerung aus dem cis-Dion zugänglich ist. Dabei ergab sich, daß die Diole I, II und III der trans-Decalinreihe angehören, die Diole IV, V und VI der cis-Decalinreihe (vgl. die Abbildungen 4-8 und Tabelle 3). Gleichzeitig wurden die einzelnen Reduktionsverfahren mit Hilfe der Gaschromatographie in ihrem stereochemischen Verlauf untersucht [21] und die Diolgemische durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie an Aluminiumoxyd getrennt.

Aus der Vielzahl der Methoden zur Reduktion von Carbonylgruppen wurden folgende ausgewählt:

---

20) P.A. Robins und J. Walker, J.chem.Soc.(London) 1958, 415.

21) Über die Zusammenhänge zwischen Stereospezifität der Reduktion und Reduktionsmittel vgl. Abschn. VI.

1. trans-Decalindion-1,4:

   a) Reduktion mit Natrium in Äthanol
   b) Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol und mit Platinmohr in Eisessig/Salzsäure
   c) Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid
   d) Reduktion mit Natriumborhydrid unter verschiedenen Bedingungen.

2. cis-Decalindion-1,4:

   a) Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol und mit Platinmohr in Eisessig/Salzsäure
   b) Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid
   c) Reduktion mit Natriumborhydrid unter verschiedenen Bedingungen
   d) Hydrierung mit Raney-Nickel (BASF) unter Druck.

Reduktion des trans-Decalindions-1,4:

Mit Natrium in Äthanol entstanden in geringer Menge neben harzigen Produkten die Diole II (Schmp. 166 - 167°) und III (Schmp. 159 - 160°) im Verhältnis 1 : 1, die durch Chromatographie getrennt und durch Mischschmelzpunkte identifiziert wurden.

Die Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol dagegen verlief quantitativ. Die Aufarbeitung durch fraktionierte Kristallisation führte ebenfalls zu den Diolen II und III im Verhältnis 1 : 2. Die gaschromatographische Analyse ergab, daß auch das Diol I mit 2 % im Gemisch enthalten war, der Gehalt an Diol II war 32 %, an Diol III 66 % und stimmt mit dem durch Kristallisation ermittelten Verhältnis gut überein. Auf Grund ihrer Entstehung sind die Diole I, II und III der trans-Decalinreihe zuzuordnen.

Ein ganz anderes Ergebnis hatte die Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig/Salzsäure. Gaschromatographisch

konnten im Reaktionsprodukt hauptsächlich nur Diacetate nachgewiesen werden, sowie in geringen Mengen die Diole I, II und III, außerdem war im Fraktogramm etwas Diol IV sichtbar. Offenbar hatte während der Hydrierung unter dem Einfluß der Salzsäure Veresterung stattgefunden.

Bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid entstanden erwartungsgemäß wieder die Diole I (3,5 %), II (40,5 %) und III (56 %). Durch fraktionierte Kristallisation und Säulenchromatographie ließen sich die Diole II und III im Verhältnis 1 : 2 isolieren. Das Resultat war also ungefähr das gleiche wie bei der Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol.

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen mit ziemlicher Sicherheit darauf schließen, daß sich die Diole I (Schmp. 145,5 - 146,5°), II (Schmp. 166 - 167°) und III (Schmp. 159 - 160°) vom trans-Decalin ableiten. Sie werden deshalb im folgenden als "trans"-Diole bezeichnet.

In Anlehnung an eine Arbeit von J. Strumza und D. Ginsburg [22] über die Reduktion von Dien-Addukten aus 1,1'-Dicyclooctenyl und p-Benzochinon wurde das trans-Decalindion auch mit Natriumborhydrid unter verschiedenen Bedingungen reduziert. Bei 20 - 30° konnten neben den drei trans-Diolen (8,9 % I, 66,3 % II, 24,8 % III; das Verhältnis wurde säulenchromatographisch ermittelt, Summe der Diole ohne Nebenprodukte = 100) auch drei neue Substanzen isoliert werden, von denen sich zwei als Ketole erwiesen (Schmp. 68 - 68,5° und 89 - 91°), die als 2,4-Dinitrophenylhydrazone (Schmp. 236 - 237° und 248°) und mit Hilfe ihrer IR-Spektren (Carbonylbande bei 5,8 μ, OH-Bande bei 2,8 μ) charakterisiert wurden. Die dritte neue Verbindung, Schmp. 101,5 - 102,5°, wurde als Molekülverbindung des trans-Diols I mit dem Ketol vom Schmp. 89 - 91° im Verhältnis 1 : 1 angesprochen, weil sie sich

22) J. Strumza und D. Ginsburg, J.chem.Soc.(London) 1961, 1505.

durch fraktionierte Kristallisation nicht, wohl aber im Gaschromatographen in die beiden Komponenten spalten ließ und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin reagierte. Im IR-Spektrum waren außer der Carbonylbande und einer starken OH-Bande weitere Banden zu sehen, die dem Diol I, bzw. dem Ketol vom Schmp. 89 - 91° zugeordnet werden konnten (s. Abb. 53. Exp. Teil A).

Wurde die Reduktion dagegen bei 30 - 40° durchgeführt, so waren in den Reaktionsprodukten weder Ketole noch die Molekülverbindung nachweisbar. Die gaschromatographische Analyse ergab jedoch nunmehr einen Gehalt von 6 - 8,5 % an Diol IV, was auf eine geringe Neigung zur Umlagerung in das cis-Decalinsystem schließen läßt. Der Anteil an trans-Diol I ist mit 10 - 12,5 % bemerkenswert hoch. Das Verhältnis von Diol II (49 - 61,5 %) zu Diol III (20 - 32 %) ist gerade umgekehrt wie bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und der Hydrierung mit Platindioxyd. Die relativ hohen Unterschiede in der prozentualen Zusammensetzung werden durch die unterschiedliche Arbeitsweise hervorgerufen. Beim Arbeiten mit stöchiometrischen Mengen entstanden 10 % Diol I, 49,5 % Diol II und 32 % Diol III, wenn das Reduktionsmittel zur Lösung des Ketons zugetropft wurde, dagegen 12,5 % Diol I, 50 % Diol II und 31,5 % Diol III, wenn umgekehrt verfahren wurde. Die Anwendung eines Überschusses an Natriumborhydrid brachte aber 12 % Diol I, 61,5 % Diol II und nur 20 % Diol III.

Reduktion des cis-Decalindions-1,4:

Die Hydrierung mit selbst hergestelltem Platindioxyd in Athanol führte zu einem Gemisch, aus dem durch Kristallisation und Chromatographie an Aluminiumoxyd das Diol VI (Schmp. 156,6 - 157,5°) und ein Diol vom Schmp. 83 - 85° herausgearbeitet werden konnten. Letztgenannte Verbindung gab mit Essigsäureanhydrid das Diacetat (Schmp. 73 - 73,5°) des Diols IV (Schmp. 93 - 94°), Rückverseifung zum Diol

brachte wieder den Schmelzpunkt 83 - 85°. Nach dem Animpfen mit reinem Diol IV lag der Schmelzpunkt und auch der mit beiden Substanzen ausgeführte Mischschmelzpunkt bei 93 - 94°. Das Diol ist demnach dimorph. Die beiden Diole IV und VI wurden auch über die Benzoylverbindungen durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Das Diol V wurde nicht gefunden, sein Gehalt dürfte wie der des Diols I bei der Hydrierung des trans-Dions mit Platindioxyd nur sehr gering sein. Das Verhältnis Diol IV : VI war 3 : 1.

Mit käuflichem Platindioxyd (Heraeus) trat während der Hydrierung vollständige Umlagerung ein. Gaschromatographisch konnten nur die trans-Diole I (15 %), II (64 %) und III (21%) festgestellt werden. Offenbar waren im Katalysator Säurespuren enthalten, die die Umlagerung bewirkten. Dagegen blieb die Umlagerung bei einem Versuch aus, bei dem das aus dem ersten Ansatz zurückgewonnene Platindioxyd nochmals eingesetzt worden war. Allerdings dauerte die Reaktion wesentlich länger (3 Tage gegenüber 3 Stdn.) und war auch nicht vollständig. Statt eines Diolgemisches wurde eine neue Substanz isoliert (Schmp. 116 - 118°), die nach ihrem IR-Spektrum als cis-Ketol angesprochen wurde. Im Gaschromatogramm war ein geringer Gehalt an Diol IV bemerkbar, dagegen keine trans-Diole. Die Verbindung gab mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Dinitrophenylhydrazon (Schmp. 236 - 237°) des trans-Ketols Schmp. 68 - 68,5°, in das es sich demnach umgelagert hatte.

Die Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig/Salzsäure brachte, wie die Hydrierung des trans-Dions unter den gleichen Bedingungen, ein Gemisch von Diacetaten und trans-Diolen. Die Umlagerung unter dem Einfluß der Salzsäure war auch zu erwarten.

Mit Lithiumaluminiumhydrid ließ sich die Reduktion ohne wesentliche Umlagerung durchführen. Die säulenchromatographische Trennung führte zu Diol IV und VI im Verhältnis

2,5 : 1 und Spuren von trans-Diol II. Gaschromatographisch konnten trans-Diol I (3 %), trans-Diol II und III im Gemisch mit Ketol (18 %), Diol IV (59,5 %), V (7 %) und VI (12,5 %) nachgewiesen werden. Da die Ketole im Gaschromatographen nicht zu trennen sind, war eine Identifizierung nicht möglich.

Auf Grund ihrer Entstehung wurden die Diole IV, V und VI dem cis-Decalinsystem zugeordnet. Sie sollen fortan als "cis"-Diole bezeichnet werden.

Die Reduktion mit Natriumborhydrid wurde wieder unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen. Beim Zutropfen des Reduktionsmittels zur Lösung des Diketons trat fast vollständige Umlagerung zum trans-Decalin-System ein, cis-Diole waren nur in geringen Mengen gaschromatographisch nachweisbar. Neben den drei trans-Diolen wurde auch das trans- Ketol Schmp. 68 - 68,5° säulenchromatographisch isoliert. Wurde dagegen die Lösung des Diketons zum Reduktionsmittel getropft, so war die Umlagerung nicht so stark. Gaschromatographisch wurden 63 % an Umlagerungsprodukten, 31 % meso-cis-Diol IV und je 3 % cis-Diol V und VI ermittelt.

Bei der Hydrierung mit Raney-Nickel in äthanolischer Lösung unter Druck entstanden, wie aus 1,4-Dihydroxynaphthalin, alle sechs Diole: 15 % I, 38,5 % II, 19 % III, 13,5 % IV, 3 % V und 11 % VI. Die Umlagerungsprodukte stellen also auch hier mit über 70 % den Hauptanteil. Versuche zur Trennung des acetylierten Gemisches durch Destillation an einer Drehbandkolonne blieben erfolglos.

In diesem Zusammenhang wurde auch die Reduktion des Δ^6-cis-Octalindions-1,4 untersucht. Das durch Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol erhaltene Produkt sollte über die sauren Phthalsäureester getrennt werden. Dies erwies sich jedoch als unmöglich.

Die Reduktion des Δ^6-cis-Octalindions-1,4 mit Natrium-

borhydrid und nachfolgende Hydrierung mit Palladium/Calciumcarbonat führte zu einem Diolgemisch, aus dem sich säulenchromatographisch beide trans-Ketole und die drei trans-Diole isolieren ließen. Demnach war wieder völlige Umlagerung eingetreten und das Ergebnis der Versuche von Strumza und Ginsburg [22] bestätigt.

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der einzelnen Reduktionsverfahren sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

	% trans-Diol			% cis-Diol		
	I	II	III	IV	V	VI
1,4-Dihydroxynaphthalin Raney-Nickel/Autoklav	1	10	15	7,5	28	38,5
trans-Dion/PtO_2/H_2/ Äthanol	2	32	66	-	-	-
trans-Dion/$LiAlH_4$	3,5	40,5	56	-	-	-
trans-Dion + $NaBH_4$ stöchiometrisch	10	49,5	32	8,5	-	-
trans-Dion + $NaBH_4$ Überschuss	12	61,5	20	6,5	-	-
$NaBH_4$ + trans-Dion stöchiometrisch	12,5	50	31,5	6	-	-
cis-Dion/PtO_2/H_2/ Äthanol	15	64	21	-	-	-
cis-Dion/$LiAlH_4$	3	+ Ketol 18		59,5	7	12,5
cis-Dion + $NaBH_4$ stöchiometrisch	12	51	27	8,5	1	0,5
cis-Dion + $NaBH_4$ Überschuss	12	53	27	7	0,5	0,5
$NaBH_4$ + cis-Dion stöchiometrisch	7	+ Ketol 56		31	3	3
cis-Dion/Raney-Nickel/ Autoklav	15	38,5	19	13,5	3	11

Tabelle 4

V. Die Bestimmung der Konfiguration.

Baumann und Prelog [17] hatten die Konfiguration ihrer auf biologischem Wege erhaltenen optisch aktiven Diole mit Hilfe der opt. Rotationsdispersion und Messung der Oxydationsgeschwindigkeiten mit Chrom-VI-oxyd in Eisessig für die trans-Diole mit Sicherheit, für die cis-Diole unter Vorbehalt bestimmt. Durch Vergleich der Infrarotspektren war eine Zuordnung der inaktiven zu den opt. aktiven Diolen möglich, da sich die Spektren nur unwesentlich unterscheiden.

Mit der Konfiguration der trans-Diole liegt gleichzeitig auch ihre Konstellation in der Bisesselform fest (vgl. Abschn. I).

Abb. 12 zeigt das Spektrum des trans-Diols I, Schmp. 145,5 - 146,5°; es ist identisch mit dem Spektrum des opt. aktiven Diols, Schmp. 163,5 - 164°, das nach Prelog beide OH-Gruppen axial trägt. Die Konfiguration, bezogen auf 9^c, ist somit $1^c4^t9^c10^c$, die OH-Gruppen stehen zueinander in trans.

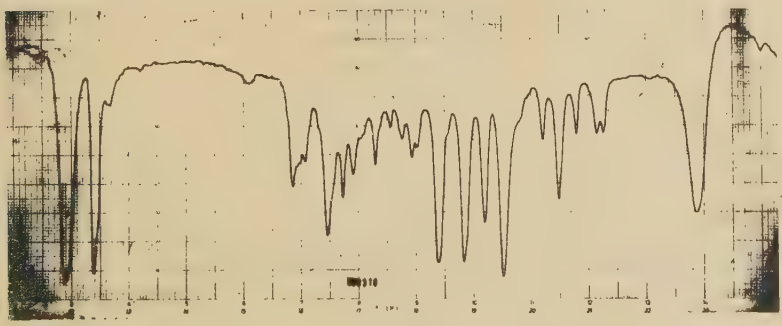


Abb. 12

trans-Decalindiol-1,4, Schmp. 145,5 - 146°.

In Abb. 13 ist das Spektrum des trans-Diols II, Schmp. 166 - 167°, wiedergegeben. Die zugehörige opt.akt. Form hat den Schmelzpunkt 185 - 186°, nach Prelog steht eine OH-Gruppe axial, die andere äquatorial. Die Konfiguration, bezogen auf 9^c, ist $1^t4^t9^c10^t$, Stellung der OH-Gruppen zueinander: cis.

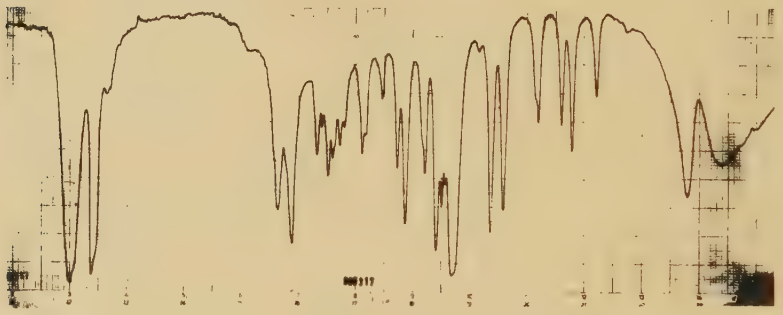


Abb. 13
trans-Decalindiol-1,4, Schmp. 166 - 167°.

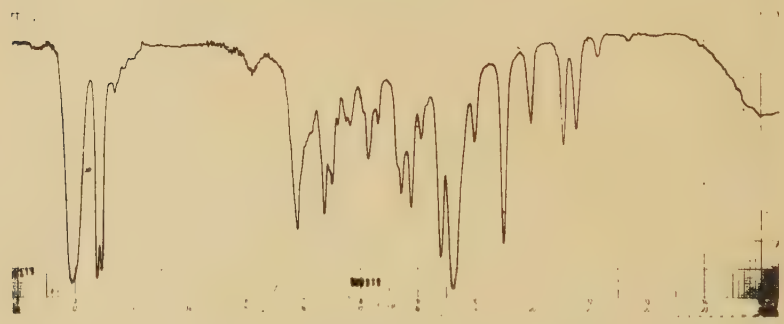


Abb. 14
trans-Decalindiol-1,4, Schmp. 159 - 160°.

Das trans-Diol III, Schmp. 159 - 160°, entspricht nach seinem Spektrum (Abb. 14) dem optisch aktiven Diol, Schmp. 191 - 192°, von Prelog, das beide OH-Gruppen äquatorial und damit in trans-Stellung zueinander trägt. Für die Konfiguration folgt somit $1^t4^c9^c10^t$.

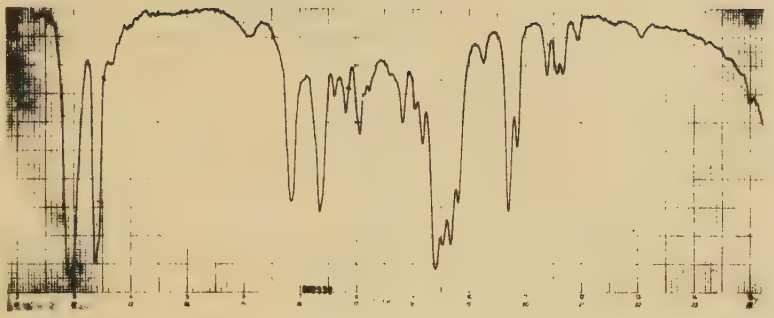


Abb. 15
rac. cis-Decalindiol-1,4, Schmp. 156,5 - 157,5°.

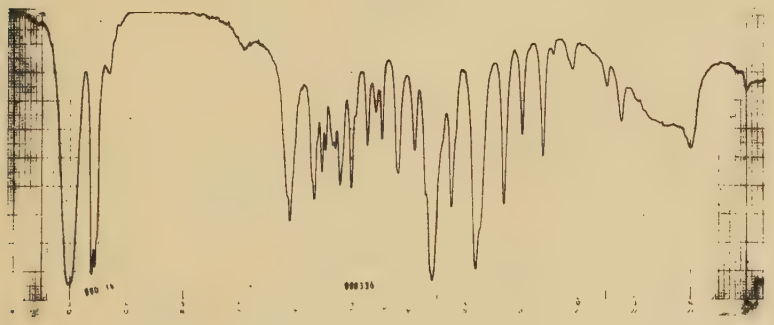


Abb. 16
meso-cis-Decalindiol-1,4, Schmp. 127 - 128°.

In der cis-Decalinreihe erhielten Baumann und Prelog nur zwei Diole, eine optisch aktive Verbindung, Schmp. 164 - 165°, deren Spektrum mit dem des cis-Diols VI, Schmp. 156,5 - 157,5° (Abb. 15), übereinstimmte, und eine meso-Form, Schmp. 123°, die nach Spektrum und Schmelzpunkt mit dem meso-cis-Diol V, Schmp. 127 - 128° (Abb. 16) identisch war. Da in der cis-Reihe nur das Diol VI ein Racemat bilden kann (vgl. Abschn. I, Abb. 8), folgt für seine Konfiguration $1^t4^c9^c10^c$, die OH-Gruppen befinden sich in trans-Stellung

zueinander. Bei der Beweglichkeit des cis-Decalinsystems kann sowohl eine a,a- wie eine e,e-Konstellation vorliegen.

Die Konfigurationszuordnung für die beiden meso-cis-Diole IV und V ist etwas schwieriger, weil sich in beiden Verbindungen die OH-Gruppen zueinander in cis-Stellung befinden und außerdem immer ein Hydroxyl axial, das andere äquatorial stehen kann. Schlußfolgerungen aus den Oxydationsgeschwindigkeiten sind hier also nicht mehr möglich.

Auf indirektem Wege haben Baumann und Prelog für das meso-cis-Diol V die $1^t4^t9^c10^c$-Konfiguration abgeleitet. Damit bliebe für das meso-cis-Diol IV, Schmp. 93 - 94° (Spektrum Abb. 17), die Konfiguration $1^c4^c9^c10^c$. Diese extreme cis-Form ist von Baumann und Prelog nicht erhalten worden.

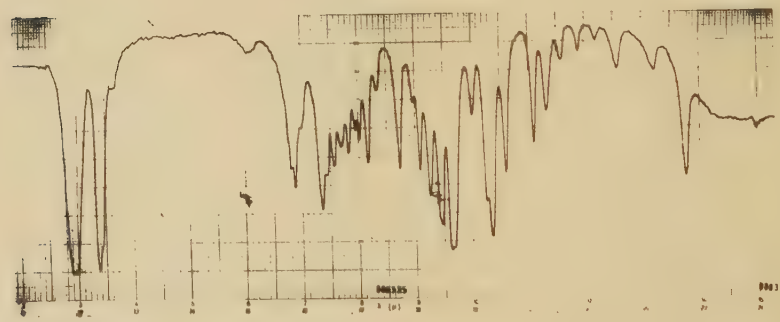


Abb. 17
meso-cis-Decalindiol-1,4, Schmp. 93 - 94°.

Durch Vergleich der Beständigkeit der p-Toluolsulfonsäureester beider meso-Formen konnte die Annahme Prelogs gestützt werden. Dieser Vergleich war möglich, da entsprechende Untersuchungen an den α-Decalolen vorliegen, deren Konfiguration feststeht [23]. Das $1^t9^c10^c$-Decalol (Schmp. 55°)

23) W. Hückel u. Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem.645, 115[1961].

gibt ein stabiles Tosylat, während das des $1^c9^c10^c$-Decalols (Schmp. 93°) zersetzlich ist. Die beiden meso-cis-Diole sollten sich, ihrer Konfiguration entsprechend, analog verhalten. Dies war in der Tat der Fall. Das Tosylat (Schmp. 146 - 147°) des Diols V (Schmp. 127 - 128°) erwies sich als stabil, während sich das Tosylat des Diols IV bereits während der Aufarbeitung zersetzte. Das Diol IV, Schmp. 93 - 94°, entspricht somit dem cis-cis-α-Decalol (Schmp. 93°) und besitzt die Konfiguration $1^c4^c9^c10^c$, ist also die extreme cis-Form. Das Diol V entspricht dem $1^t9^c10^c$-Decalol (Schmp. 53°) und hat demnach die Konfiguration $1^t4^t9^c10^c$, die Baumann und Prelog bereits abgeleitet hatten.

Die bei den Reduktionen mit Natriumborhydrid gefundenen Ketole konnten ebenfalls mit Hilfe der IR-Spektren identifiziert werden, da die entsprechenden optisch aktiven Verbindungen auch von Prelog isoliert worden waren. Das Ketol vom Schmp. 68 - 68,5° trägt demnach das Hydroxyl axial, das Ketol vom Schmp. 89 - 91° äquatorial. Das cis-Ketol, Schmp. 116 - 118° war nach seinem IR-Spektrum ein Gemisch beider möglichen Isomeren.

Baumann und Prelog stützten ihre Konfigurationszuordnung für die trans-Diole mit deren Verhalten bei der Papierchromatographie. Nach D.H.R. Barton [24] sind Verbindungen mit äquatorialen OH-Gruppen stärker polar und wandern langsamer als die mit axialen. Danach mußte das trans-Diol I mit zwei axialen OH-Gruppen am schnellsten wandern, das Diol III am langsamsten. Die Reihenfolge der Diole war in Übereinstimmung mit dieser Forderung I > II > III. Diese Reihenfolge zeigen die Diole auch bei der Gaschromatographie, die wie die Papierchromatographie ein Verteilungsverfahren darstellt, weshalb die von Baumann und Prelog getroffene Zuordnung als bestätigt gelten kann. Auf die cis-Diole übertragen, bedeutet dies, daß das Diol VI in der biäquatorialen Konstellation

---

24) D.H.R. Barton, J.chem.Soc. (London) 1953, 1027.

vorliegt, da es als letztes Diol im Fraktogramm erscheint; nach Prelog besitzt es auch den kleinsten R_f-Wert. Über die beiden meso-Formen lassen sich keine Aussagen machen, da beide sowohl ein äquatoriales wie ein axiales Hydroxyl besitzen.

Über den Zusammenhang zwischen räumlichem Bau und physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt) stereoisomerer Cyclohexanolderivate haben W. Hückel, H. Feltkamp und S. Geiger [25] eingehende Untersuchungen angestellt. Der Siedepunkt einer Substanz hängt weitgehend von der Fähigkeit der Moleküle ab, Assoziate zu bilden. Bei der Destillation stellt sich zwischen flüssiger und Dampf-Phase ein Gleichgewicht ein, dessen Lage ebenfalls von dieser Fähigkeit abhängt. Die Trennung von Gemischen durch Destillation ist deshalb als ein Verteilungsverfahren anzusehen, in dem der Dampf die eine Phase, die Flüssigkeit die andere Phase darstellt, zwischen denen sich die Moleküle verteilen. Die Verteilung einer Substanz zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen führt nun ebenfalls zu einem Gleichgewicht, dessen Lage durch die Assoziation der Moleküle mit dem Lösungsmittel beeinflußt wird. Das bedeutet, daß die Verteilungszahlen stereoisomerer Verbindungen Schlußfolgerungen auf den räumlichen Bau zulassen (unter der Verteilungszahl wird das Verhältnis des Anteils der Substanz in der Oberphase zu dem in der Unterphase verstanden). Umgekehrt lassen sich aus den auf anderem Wege ermittelten Konfigurationen Voraussagen über die relative Größe der Verteilungszahlen machen.

Im Verlauf von Untersuchungen über die Trennung stereoisomerer Verbindungen durch Gegenstromverteilung [26] wurden

---

25) W. Hückel, H. Feltkamp u. S. Geiger, Liebigs Ann.Chem. 637, 1 [1960].

26) H. Feltkamp u. W. Kraus, Liebigs Ann.Chem. [1962] im Druck.

die Verteilungszahlen der isomeren Decalindiole-1,4 bestimmt. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus Essigester/Petroläther (leichte Phase) und Wasser (schwere Phase). Da in wäßrigen Lösungen die Möglichkeit zur Assoziation durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besonders groß ist und da äquatoriale OH-Gruppen stärker assoziieren als axiale, war für das trans-Diol I mit zwei axialen OH-Gruppen die größte Verteilungszahl zu erwarten und für das trans-Diol III mit zwei äquatorialen OH-Gruppen die kleinste. Das trans-Diol II (a,e) sollte dazwischen liegen. Der Vergleich der Verteilungszahlen zeigt, daß diese Forderung erfüllt ist (s. Tabelle 5).

Diol	Verteilungszahl
I	1,48
II	0,83
III	0,61

Tabelle 5

Nicht so übersichtlich liegen die Verhältnisse bei den cis-Diolen. Für das Diol VI ließ sich voraussagen, daß es den kleinsten Verteilungskoeffizienten besitzen sollte, da beide OH-Gruppen gleichzeitig äquatorial stehen können. Die Verteilungskoeffizienten der Diole IV und V müssen größer sein, da in allen Konstellationen ein Hydroxyl axial steht. Ein Vergleich der Modelle lehrt, daß im Diol IV das axiale Hydroxyl sehr viel stärker abgeschirmt ist als im Diol V; es steht in das fast kugelförmige cis-Decalinringsystem hinein, während es beim Diol V aus der Kugel herausweist. Die Assoziationsfähigkeit des Diols IV wird also wohl nur durch eine OH-Gruppe bestimmt und der Verteilungskoeffizient sollte daher größer sein als beim Diol V. Aus Tabelle 6 ist zu ersehen, daß diese Überlegungen zutreffen.

Diol	Verteilungszahl
IV	1,88
V	0,57
VI	0,41

Tabelle 6

Damit hat das Verteilungsverhalten der Diole die bisher angenommene Konfigurationszuordnung bestätigt. Inzwischen ist auch die präparative Trennung eines Gemisches aller sechs stereoisomeren Decalindicle-1,4 durch Gegenstromverteilung gelungen [26].

Daß die Reihenfolge, in der die Diole bei der Chromatographie an Aluminiumoxyd eluiert werden (vgl. Tab. 2), nicht mit der Reihenfolge im Gaschromatographen (Tab. 3) und bei der Gegenstromverteilung übereinstimmt, dürfte mit den anders gearteten Wechselwirkungen zwischen den Diolen und der Trägersubstanz zusammenhängen. Bei der Chromatographie an Aluminiumoxyd sind die Konzentrationen bedeutend höher, sodaß die Assoziation der Diole untereinander sicherlich eine Rolle spielt. Das biaxiale trans-Diol I erscheint auch bei der Säulenchromatographie als erstes, gefolgt vom meso-cis-Diol IV, in dem, wie oben erläutert, eine OH-Gruppe stark abgeschirmt ist. Daß nun aber die Diole III und VI folgen, die wegen der biäquatorialen Stellung beider OH-Gruppen am langsamsten eluiert werden sollten, kann daran liegen, daß infolge der hohen Konzentration Doppelassoziate vorliegen, die dann natürlich nicht so fest adsorbiert werden. Allgemein werden die trans-verknüpften Diole schneller eluiert als die cis-verknüpften mit entsprechender Konstellation. Hierfür mag der gestreckte Bau des trans-Decalinsystems verantwortlich sein. Dieser Befund steht wieder in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gaschromatographie und Papierchromatographie [17].

VI. Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Durch katalytische Hydrierung von ar-Tetralindiol-1,4 und 1,4-Dihydroxynaphthalin unter Druck, sowie durch Reduktion von cis- und trans-Decalindion-1,4 wurden Gemische stereoisomerer Decalindiole-1,4 dargestellt und diese durch fraktionierte Kristallisation, Säulenchromatographie und Gaschromatographie getrennt. Bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck lassen sich weder Naphthochinon-1,4 noch ar-Tetralindiol-1,4 hydrieren.

Die optisch inaktiven Decalindiole-1,4 (4 Racemate und 2 meso-Formen) wurden erstmalig in reiner Form isoliert und durch Derivate charakterisiert. Mit Hilfe ihrer IR-Spektren konnten die Diole den optisch aktiven Verbindungen, die Baumann und Prelog [17] auf mikrobiologischem Wege erhalten hatten, zugeordnet werden. Die von Baumann und Prelog abgeleitete Konfiguration wurde durch das Verhalten der Diole bei Gaschromatographie und Verteilung erhärtet, die Konfiguration der beiden meso-cis-Diole außerdem durch Vergleich der Beständigkeit der p-Toluolsulfonsäureester festgelegt.

Von den verschiedenen Methoden der Reduktion von cis- und trans-Decalindion-1,4, bzw. von 1,4-Dihydroxynaphthalin, die zu Diolgemischen führen, wurden durch gaschromatographische Analyse der Gemische in ihrem sterischen Verlauf quantitativ untersucht:

1. Die Reduktion mit Natriumborhydrid unter verschiedenen Bedingungen.
2. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid.
3. Katalytische Hydrierung in Athanol mit Platindioxyd (Heraeus).
4. Katalytische Hydrierung mit Platinmohr/Eisessig/Salzsäure.
5. Katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel unter Druck.

Während die Hydrierung mit Raney-Nickel zu Gemischen aller sechs Diole führt, verläuft die Reduktion der Diketone nur teilweise unter Umlagerung. Bei der Hydrierung des cis-Decalindions-1,4 mit selbst hergestelltem Platindioxyd in Äthanol, sowie bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid werden überwiegend cis-Diole gebildet, während bei der Hydrierung mit käuflichem Platindioxyd (Heraeus) und der Reduktion mit Natriumborhydrid fast quantitative Umlagerung zum trans-Decalinsystem eintritt. Das trans-Decalindion-1,4 dagegen zeigt in allen Fällen wenig Neigung zur Umlagerung, die Reduktionen führen überwiegend zu trans-Diolen.

Stereospezifische Darstellungsmethoden gibt es nur für die Diole II, IV und VI. Die Reduktionen mit Natriumborhydrid führen überwiegend zum trans-Diol II, Schmp. 166 - 167°, Konstellation a,e, das sich mit Essigester aus dem Gemisch herauskristallisieren läßt. Das meso-cis-Diol IV, Schmp. 93 - 94°, entsteht nur bei der Reduktion des cis-Dions mit Lithiumaluminiumhydrid und bei der Hydrierung mit selbst hergestelltem Platindioxyd in nennenswerter Menge. Es kann ebenfalls aus den Gemischen herauskristallisiert werden. Bei der Hydrierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin mit Raney-Nickel unter Druck entsteht hauptsächlich das rac. cis-Diol VI, Schmp. 156,5 - 157,5°, das sich durch fraktionierte Kristallisation mit Essigester aber nur teilweise isolieren läßt. Die Diole I, III und V dagegen können nicht durch Kristallisation, sondern nur durch Chromatographie aus den Gemischen erhalten werden.

Eine Übersicht über die Konfiguration der Decalindiole und ihre Derivate gibt Tabelle 7, in Formelübersicht 1 sind die Wege zu ihrer Darstellung zusammengefaßt.

Für den sterischen Verlauf der Reduktionen lassen sich keine Gesetzmäßigkeiten ableiten, da die meisten Verfahren mit Umlagerungen verbunden sind, die das Bild verfälschen.

Für die Reduktion des trans-Dions mit Lithiumaluminiumhydrid und Platindioxyd in Äthanol gelten offenbar die Regeln von Barton [24], denn es wird überwiegend das biäquatoriale Diol III gebildet. Daneben entstehen aber auch erhebliche Mengen an Diol II (a,e); nach Barton müßte somit eine Carbonylgruppe im trans-Dion sterisch behindert sein. Dies trifft jedoch nicht zu, wie sich am Modell erkennen läßt. Deshalb ist auch nicht einzusehen, daß die Reduktion mit Natriumborhydrid nur deswegen überwiegend zum a,e-Diol II führen soll, weil der Angriff des solvatisierten BH_4(-)-Ions wegen seiner größeren Raumerfüllung gegenüber dem in Äther nicht solvatisierten AlH_4(-)-Ion sterisch mehr gehindert sein soll, wie dies von Dauben [27)27a)] angenommen wird. Für den Verlauf der Reaktion müssen also auch andere Einflüsse maßgebend sein, über die sich jedoch bis jetzt noch nichts aussagen läßt, zumal vergleichende Untersuchungen über die Reduktion der α-Decalone noch nicht systematisch durchgeführt wurden [28].

Im cis-Decalindion-1,4 sind, wie das Modell zeigt, die Carbonylgruppen dem Angriff des AlH_4(-)-Ions gegenüber nicht gleichwertig ausgesetzt und deshalb entsteht bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, wie auch bei der Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol, überwiegend das a,e-Diol IV. Da jedoch das Diol V ebenfalls in der a,e-Konstellation vorliegt, können die Konstellationsbetrachtungen von Barton [24] nicht ohne weiteres angewendet werden. Auch die alte Regel von

---

27) W.G. Dauben, G.J. Fonken u. D.S. Noyce, J.Amer.chem.Soc. 78, 2579 [1956].

27a) D.M.S. Wheeler u. J.W. Huffman, Experientia 16, 516 [1960].

28) W. Hückel u. Mitarb., Liebigs Ann.Chem. 616, 46 [1958].

Skita [29], daß eine Hydrierung in neutraler Lösung überwiegend den trans-Alkohol liefert, ist offenbar nicht erfüllt, denn das bei der Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol als Hauptprodukt entstehende meso-cis-Diol IV ist die extreme cis-Form. Die anderen Reduktionsverfahren scheiden aus diesen Überlegungen aus, da sie unter Umlagerung verlaufen.

Die Ursache dieser Umlagerungen dürfte in der größeren thermodynamischen Stabilität des trans-verknüpften Ringsystems liegen, die sich bereits darin äußert, daß das cis-Decalindion-1,4 sowohl mit Essigsäureanhydrid wie auch im alkalischen Medium (Chromatographie an basischem Aluminiumoxyd) in das trans-Decalindion-1,4 übergeht. Hierdurch erklärt sich auch der große Anteil an Umlagerungsprodukten bei den Reduktionen des cis-Dions mit Natriumborhydrid, dessen pH-Wert in äthanolischer Lösung sicherlich viel grösser ist als der des Lithiumaluminiumhydrids in Äther. Eine Ausnahme ist nur dann festzustellen, wenn das Dion in das Reduktionsmittel eingetropft wird. Hier verläuft die Reduktion offenbar schneller als die Umlagerung.

---

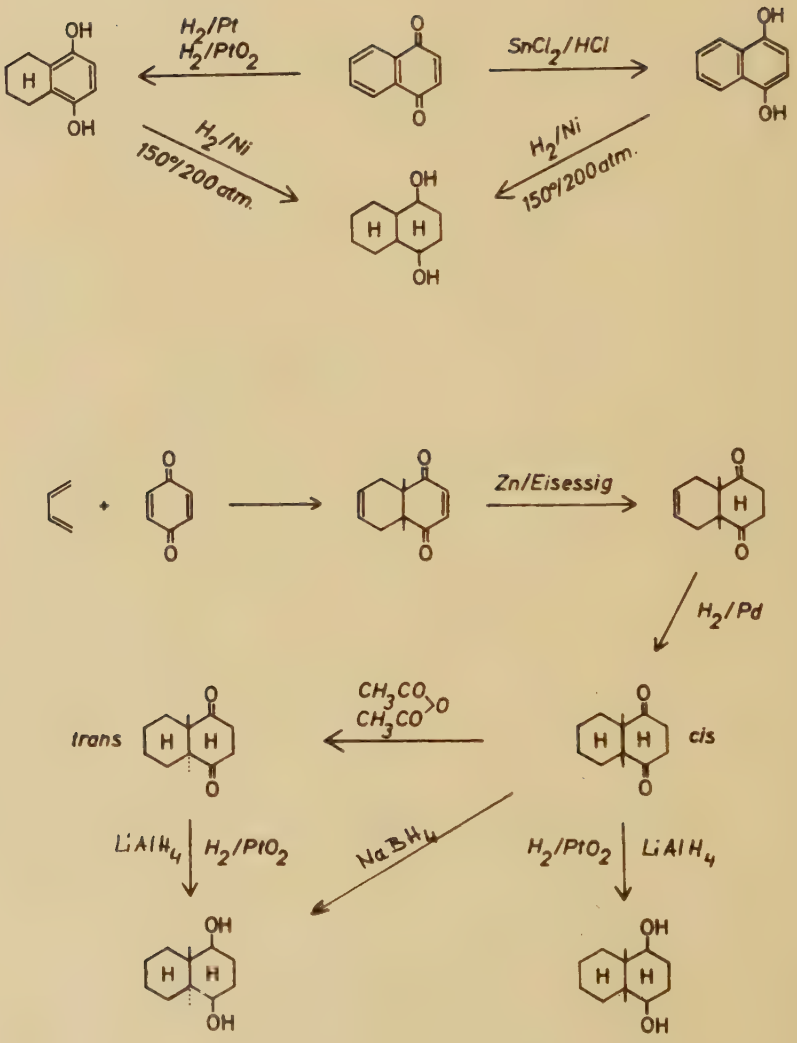
29) A. Skita, Ber.dtsch.chem.Ges., 53, 1792 [1920].

Decalin-System	Diol	Schmp.	akt. Diol[17] Schmp.	Konfiguration bez. auf 9^c	Konstell.	Konfig. OH zueinander
trans	I	145,5 - 146,5°	163,5 - 164°	$1^c4^t9^c10^t$	a,a	trans
	II	166 - 167°	185 - 186°	$1^t4^t9^c10^t$	a,e	cis
	III	159 - 160°	191 - 192°	$1^t4^c9^c10^t$	e,e	trans
cis	IV	93 - 94°	-	$1^c4^c9^c10^c$	a,e	cis
	V	127 - 128°	123°	$1^t4^t9^c10^c$	e,a	cis
	VI	156,5 - 157,5°	164 - 165°	$1^t4^c9^c10^c$	e,e (a,a)	trans

Diacetat Schmp.	Dibenzoat Schmp.
I 114 - 115°	144 - 145°
II 93 - 94°	101 - 102°
III 116 - 117°	198,5 - 199°
IV 73 - 73,5°	151 - 152°
V 51 - 52°	102 - 104° x)
VI 69 - 70°	118 - 119°

x) Monobenzoat Schmp. 104 - 105°.

Tabelle 7

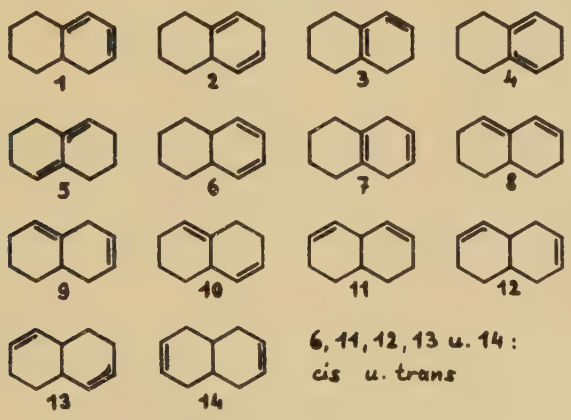


Formelübersicht 1

B. Die Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-1,4; Hexahydronaphthaline.

I. Die isomeren Hexahydronaphthaline.

Die Hexaline sind Abkömmlinge des partiell hydrierten Naphthalins, die noch zwei Doppelbindungen enthalten und sich nur durch die Lage der Doppelbindungen unterscheiden. In Formelübersicht 2 sind alle theoretisch möglichen Formen aufgezeichnet. Berücksichtigt man, daß die Isomeren 6, 11, 12, 13 und 14 jeweils cis- oder trans-verknüpft sein können, so ergeben sich insgesamt 19 isomere Hexaline.



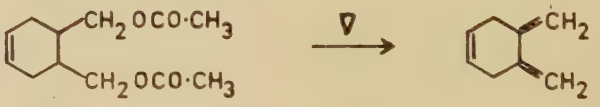
Formelübersicht 2

Mit Sicherheit identifiziert sind bisher nur die Formen 5 und 7 [1] (vgl. Einleitung und Abschn. III). Im Dien 5, dem $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin, ist die Konfiguration des trans-Butadiens durch die beiden Ringe fixiert. Systeme, in denen die Konfiguration des cis-Butadiens "eingefroren" ist, sind die Isomeren mit konjugierten Doppelbindungen im gleichen Ring, wie 3, 4 und 6. Keine dieser Formen ist jedoch bisher in reinem Zustande erhalten worden.

II. Wege zur Darstellung von Hexahydronaphthalinen mit cis-konfigurierten Doppelbindungen.

Die Reduktion von Tetralin mit Natrium in flüssigem Ammoniak führt, wie Hückel und Wörffel [1] zeigten, zum $\Delta^{2,3}$ $\Delta^{9,10}$-Hexalin (7), also zu einem Dien mit isolierten Doppelbindungen, und scheidet somit für die Darstellung konjugierter Systeme aus. Alle anderen in der Literatur erwähnten Methoden benutzen die Wasserabspaltung in saurem Medium, die entweder zum trans-konjugierten System 5 führen oder Umlagerungen möglich erscheinen lassen. Auf sie soll in Abschn. III eingegangen werden.

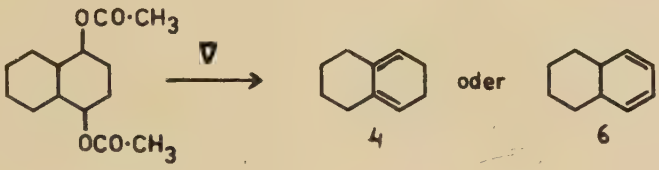
Nun ist schon lange bekannt, daß sich Carbonester thermisch in Olefine und Carbonsäuren spalten lassen [30]. In den letzten Jahren ist besonders die Pyrolyse von Acetaten intensiv bearbeitet worden [31]. Bedeutsam ist vor allem die Beobachtung, daß diese Reaktionen ohne nennenswerte Umlagerung verlaufen sollen. Die Pyrolyse von 4,5-Diacetoxymethylcyclohexen-1 beispielsweise führt zum 4,5-Dimethylencyclohexen-1, ohne daß Isomerisierung zum o-Xylol eintritt, das als aromatisches System sicherlich stabiler ist [32] (vgl. Formelübersicht 3).



Formelübersicht 3

30) W. Heintz, Pogg.Ann.Phys.Chem. 93, 519 [1854].
31) Sammelreferat C.H. De Puy u. R.W. King, Chem.Rev. 60, 431 [1960].
32) W.J. Bailey u. J. Rosenberg, J.Amer.chem.Soc. 77, 73 [195

Dieses Beispiel ließ erwarten, daß die thermische Spaltung von Decalindiol-diacetaten-1,4 zu Hexalinen mit cis-konfigurierten Doppelbindungen führt (s. Formelübersicht 4):



Formelübersicht 4

Dieser Weg wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit beschritten.

III. Abspaltungsreaktionen in saurem Medium.

Alle früheren Versuche zur Darstellung von Hexalinen aus Alkoholen waren, wie in Abschn. II erwähnt, in saurem Medium unternommen worden. Nametkin und Glagolewa [5], sowie Hückel und Wörffel [1] hatten aus 9,10-trans-Dihydroxydecalin mit Schwefelsäure Wasser abgespalten, Linstead und Burnop [6] dehydratisierten Δ^2-Octalol-1 mit Kaliumhydrogensulfat und alkoholischer Salzsäure. Ebenfalls mit Kaliumhydrogensulfat gewann S. Dev [7] angeblich ein konjugiertes Hexalin aus $\Delta^{1,9}$-Octalol-10.

Während Linstead und Burnop ein Dien erhalten hatten, das Maleinsäureanhydrid addierte und somit die Doppelbindungen im gleichen Ring tragen mußte, konnten Hückel und Wörffel nachweisen, daß bei ihrem Versuch ein heteroanulares Dien, das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin, entstanden war. Der Kohlenwasserstoff addierte kein Maleinsäureanhydrid und zeigt im UV-Spektrum das für konjugierte Diene mit "trans"-konfigurierten Doppelbindungen charakteristische Maximum bei 237 mμ .

Die Angaben in der Veröffentlichung von S. Dev schließlich sind sehr unklar und, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden wird, nicht haltbar (vgl. Abschn. XII).

Zur Orientierung über die Richtung der Abspaltung bei den 1,4-Decalindiolen in saurem Medium diente ein Vorversuch mit ß-Naphthalinsulfonsäure. Der hierbei isolierte Kohlenwasserstoff (Sdp.$_{12}$ 73°) zeigt im UV-Spektrum (Abb. 18) ein deutliches Maximum bei 236 - 237 mμ , das nur durch das heteroanulare Dien 5 hervorgerufen werden kann. Daneben deutet eine Schulter bei 255 mμ auf die Gegenwart cis-konjugierter Diene hin. Schließlich zeigen die intensiven Maxima bei 266,5 und 274 mμ , daß auch bedeutende Mengen Tetralin entstanden sein müssen. Die kleinen Buckel bei 284 und 286 mμ weisen auf Naphthalin hin, das wohl aus der Sulfonsäure stammt.

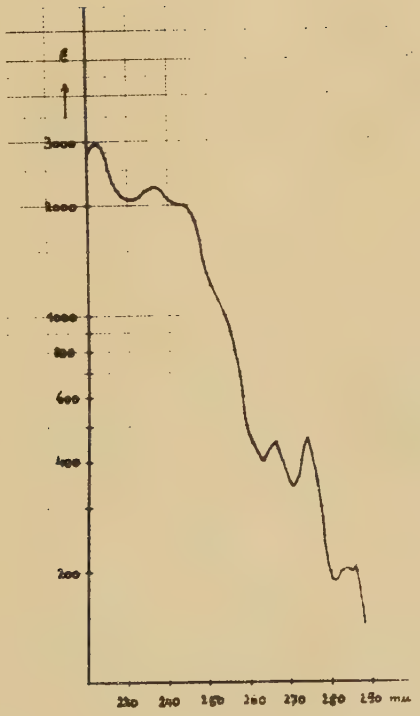
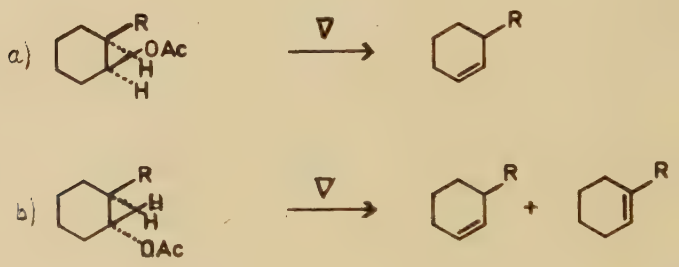


Abb. 18

IV. Die Pyrolyse von Acetaten.

1. Stereochemie.

Eine Reihe von Autoren stellte übereinstimmend fest, daß die Pyrolyse von Acetaten nur möglich ist, wenn am benachbarten Kohlenstoffatom (ß-C-Atom) ein cis-ständiges Wasserstoffatom vorhanden ist. Demnach handelt es sich um eine cis-Abspaltung [31]. Aus dem cis-2-Methyl-cyclohexylacetat (a) z.B. entsteht bei der Pyrolyse nur 3-Methylcyclohexen-1, während aus der trans-Form (b) beide möglichen Isomeren gebildet werden [33] [34] (vgl. Formelübersicht 5):



Formelübersicht 5

In a) stehen Wasserstoff und Acetatrest in trans-Stellung, die Abspaltung weicht deshalb zum anderen C-Atom hin aus, da dort zwei Wasserstoffatome zur Verfügung stehen. In b) dagegen sind an beiden Nachbar-Kohlenstoffatomen cis-ständige Wasserstoffatome vorhanden und die Eliminierung findet nach beiden Seiten statt.

---

33) R.T. Arnold, G.G. Smith u. R.M. Dodson, J.Org.Chem. 15, 1256 [1950].

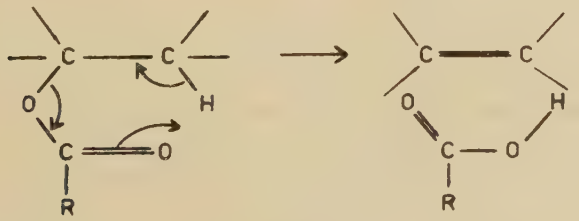
34) W.J. Bailey u. L. Nicholas, J.Org.Chem. 21, 854 [1956].

2. Richtung der Abspaltung.

Für Abspaltungsreaktionen mit Cyclohexylacetaten, die, wie auch die Diacetate der Decalindiole-1,4, am benachbarten Kohlenstoffatom 2 substituiert sind, ist der Einfluß des Substituenten auf die Richtung der Abspaltung wichtig. Das eine Nachbarkohlenstoffatom ist tertiär, das andere sekundär. Nach den bisherigen Erfahrungen findet die Abspaltung bevorzugt nach dem tert. C-Atom hin statt, das Verhältnis zur Abspaltung zum sek. C-Atom ist etwa 2 : 1, in manchen Fällen sogar größer [31].

3. Mechanismus der Abspaltung.

Die Möglichkeit eines cyclischen Zwischenzustandes wurde zum ersten Mal von C.D. Hurd und F.H. Blunck [35] diskutiert. Die Ansicht Hurds ist inzwischen allgemein übernommen worden, weil die Reaktion monomolekular und mit negativer Aktivierungsentropie zu verlaufen scheint, obwohl verschiedene Anzeichen dafür sprechen, daß auch Radikalreaktionen ablaufen können [36]. Die Formulierung eines cyclischen Zwischenzustandes, wie in Formelübersicht 6 dargestellt, erklärt auch den "cis"-Charakter der Reaktion.



Formelübersicht 6

35) C.D. Hurd u. F.H. Blunck, J.Amer.chem.Soc.60, 2419[1938].
36) E.M. Bilger u. H. Hibbert, J.Amer.chem.Soc.58, 823[1936].

Ein solcher Zwischenzustand, bei dem sich ein Sechsring ausbildet, ist auch bei der Spaltung von Xanthaten angenommen worden, die ebenfalls eine cis-Abspaltung darstellt, wie von Hückel und Mitarbb. nachgewiesen wurde [37].

Zur Ablösung der Carbonsäure müssen nun sowohl die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff gelöst werden als auch die Bindung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Spaltung der C-O-Bindung führt zu einem Carbeniumkation, das sich dann durch Abgabe eines Protons, unter Umständen nach vorheriger Isomerisierung, stabilisiert. Die Ausbildung eines solchen Kations läßt sich jedoch nicht mit den experimentellen Ergebnissen von De Puy, King und Froemsdorf [38] vereinbaren, die, wie auch andere Autoren [31], auf Grund der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten eine solche Möglichkeit verneinen.

Die Spaltung der C-H-Bindung unter dem Einfluß des Acetatrestes setzt einen nucleophilen Angriff der Carbonylgruppe auf das ß-ständige H-Atom voraus und führt dann zu einer quasi-E_2-Abspaltung in der Gasphase. In diesem Falle müßten Haloacetate weniger gut reagieren, weil dort die Basizität des Carbonylsauerstoffs herabgesetzt ist. Diese Annahme konnte bisher ebenfalls experimentell nicht bestätigt werden [31].

Die "beste" Erklärung, die das vorliegende Material zuläßt, gibt die Hypothese eines Zwischenzustandes mit "durch Resonanz oder Induktion delocalisierten Elektronen" [x], in dem die C-C-Bindung einen gewissen Doppelbindungscharakter besitzt. Somit würde also eine homolytische Spaltung vorliegen.

---

37) W. Hückel, W. Tappe u. G. Legutke, Liebigs Ann.Chem. 543, 191 [1940].

38) C.H. De Puy, R.W. King u. D.H. Froemsdorf, Tetrahedron 7, 123 [1959].

x) Zitat aus Lit. 31).

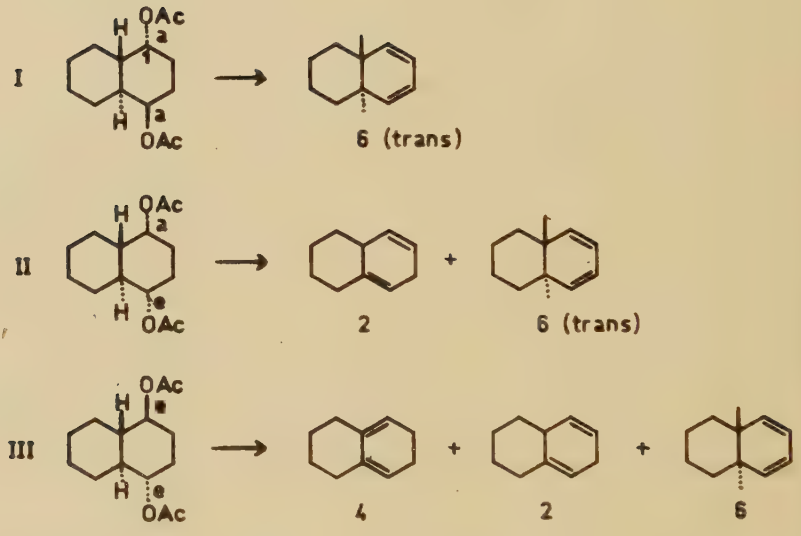
4. Die cis-Abspaltung mit Diacetaten der Decalindiole-1,4.

Die Pyrolyse von Cyclohexyl-diacetaten - das Decalin kann ja als 2,3-substituiertes Cyclohexan aufgefaßt werden - ist in der Literatur bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Unter der Voraussetzung, daß es sich auch hierbei um eine cis-Abspaltung handelt und daß die Reaktion, wenn möglich, in Richtung auf die tertiären Wasserstoffatome an den Ringverknüpfungsstellen verläuft, lassen sich über die Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-1,4 folgende Voraussagen machen:

Das Diacetat des trans-Diols I (Abbildungen vgl. Theor. Teil A, I) trägt beide Esterreste in Axiallage, die Wasserstoffatome an C_9 und C_{10} stehen hierzu in trans-Stellung. Deshalb wird wohl die Abspaltung zur Ringverknüpfung hin am wenigsten begünstigt sein und in der Richtung auf C_2 und C_3 auszuweichen suchen, da dort cis-ständige H-Atome zur Verfügung stehen.

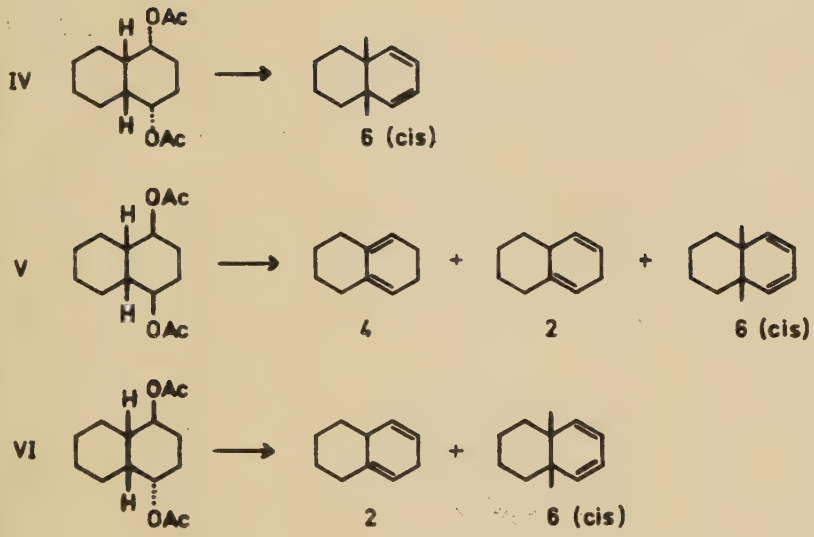
Beim Diacetat des trans-Diols II steht der Substituent an C_4 äquatorial und somit in cis zum Wasserstoff an C_{10}, während die Estergruppe an C_1 ihre Axiallage behält. Für die Richtung der Abspaltung ändert sich demnach an C_1 nichts - sie wird nach C_2 hin verlaufen - und für den Acetatrest am C_4 bieten sich sowohl die Abspaltung nach C_{10} als auch nach C_3. Die Eliminierung nach C_{10} sollte nach den bisherigen Erfahrungen begünstigt sein; sie würde zu einem nicht konjugierten System führen.

Die meisten Möglichkeiten ergeben sich beim Ester des Diols III, in dem beide Substituenten äquatorial stehen und somit an beiden Nachbar-C-Atomen cis-ständige Wasserstoffatome vorhanden sind. Hier sollte die Abspaltung beider Gruppen in Richtung auf die tertiären Kohlenstoffatome 9 und 10 bevorzugt sein. Eine Zusammenfassung der Möglichkeiten für die Richtung der Eliminierung bei den trans-verknüpften Diacetaten gibt Formelübersicht 7:



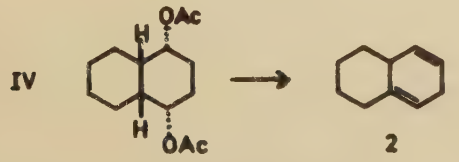
Formelübersicht 7

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Diacetaten der cis-Decalindiole-1,4, wie Formelübersicht 8 zeigt. Im Ester IV sollte die Abspaltung nach C_2 und C_3 bevorzugt sein, da beide Substituenten zum Wasserstoff an C_9 und C_{10} in trans stehen, wie dies auch beim trans-Diacetat I der Fall ist. Der Form V dagegen bieten sich wieder alle Möglichkeiten, da alle benachbarten Kohlenstoffatome cis-ständigen Wasserstoff tragen. Das Diacetat VI endlich besitzt nur ein Wasserstoffatom an der Ringverknüpfung in cis-Stellung und sollte demnach dem trans-Diacetat II gleichen. Diese Überlegungen gelten für die cis-Decalindioldiacetate-1,4 allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Moleküle während der Reaktion in die Wannenform übergehen. Dies ist durchaus möglich, da sie bedeutend weniger starr gebaut sind als die Abkömm-



Formelübersicht 8

linge des trans-Decalins. Die zur Aufhebung der Sesselform notwendige Energie wird bei den höhen Pyrolysetemperaturen (300 - 500°) sicherlich zur Verfügung stehen. Andererseits sind in den Sesselformen sehr wohl auch meso-cis-Stellungen zwischen Acetatrest und tertiärem Wasserstoff gegeben, sodaß für das Diacetat IV die in Formelübersicht 9 angeführte Ergänzung notwendig ist.

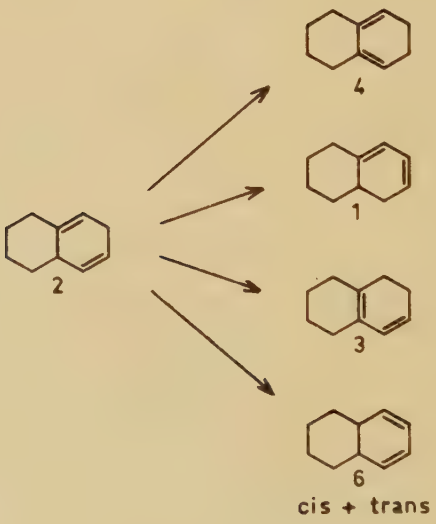


Formelübersicht 9

Im Gegensatz zur Pyrolyse der trans-verknüpften Ester kann also bei der Pyrolyse der cis-Diacetate das Hexalin 2 mit isolierten Doppelbindungen aus allen Formen entstehen.

Als mögliche Primärprodukte stehen somit zur Diskussion das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{3,4}$-Hexalin (2), $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin (4) und $\Delta^{1,2}$ $\Delta^{3,4}$-Hexalin (6), letzteres entweder cis oder trans.

Für das nicht konjugierte Hexalin 2 besteht nun die Möglichkeit, sich in die energieärmeren konjugierten Systeme umzulagern, wodurch das Bild ziemlich unübersichtlich wird (vgl. Formelübersicht 10).



Formelübersicht 10

Hinzu kommt noch, daß das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin (4) in das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin (5) übergehen kann, das sich bei der Abspaltung in saurem Medium als das stabilere erwiesen hat. [1)]

Die Anzahl der möglichen Komponenten erhöht sich dem-

nach noch um drei weitere konjugierte Systeme, nämlich $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalin (1), $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin (3) und $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin (5).

4 5

Formelübersicht 11

Noch verwickelter wird das Problem, wenn die Voraussetzung nicht erfüllt ist, daß beide Esterreste gleichzeitig abgespalten werden. Die Einführung zunächst nur einer Doppelbindung macht Umlagerungen sehr wahrscheinlich und läßt alle Möglichkeiten für die Richtung der Eliminierung des zweiten Acetatrestes offen.

V. Hexahydronaphthaline durch Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-1,4.

Die Versuche zur Pyrolyse wurden mit reinen Diacetaten und mit einem Gemisch aller sechs Isomeren bei Temperaturen zwischen 360 und 510° ausgeführt und die Ergebnisse nach folgenden Gesichtspunkten ausgewertet:

Erstens war das Verhalten der Ester unter den Bedingungen der Pyrolyse interessant, zweitens der Einfluß der Temperatur und drittens der Einfluß der Konfiguration. Die eingesetzten Verbindungen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Bezeichnung der Diacetate ist analog der in Teil A für die Diole angegebenen Reihenfolge vorgenommen, die Angaben über die Konfiguration beziehen sich auf die Stellung von Hydroxyl zum tert. Wasserstoff an C_9 bzw. C_{10}.

Diacetat Schmp.	Konfig. OH zu tert.H	Decalin-System
A II 92 - 94°	1^c4^t	trans
A III 116 - 117°	1^c4^c	trans
A IV 73 - 73,5°	1^t4^t	cis
A V 51 - 52°	1^c4^c	cis
A VI 69 - 70°	1^c4^t	cis

Tabelle 8

Die durch Pyrolyse erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden gaschromatographisch qualitativ und quantitativ auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die im folgenden verwendete Bezifferung der Hexaline leitet sich, wie auch in Formelübersicht 2, aus der Reihenfolge im Gaschromatographen ab [x]. Die mit X bezeichneten Komponenten, die im Fraktogramm vor den Hexalinen erscheinen, konnten nicht sicher identifiziert

x) Vgl. Exp. Teil B I.

werden, da ihr Anteil in allen Pyrolysaten zu gering war.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der einzelnen Versuche zusammengefaßt. Hierin erfolgt die Bezeichnung der Acetate nach Tab. 8, die Indices geben die Pyrolysetemperatur an.

Acetate	X	1	2	3	4	5	Tetralin
1) A II_{460}	4		-	42	-	4	50 %
2) A III_{410}	1		-	72	-	6	21 %
3) A IV_{360}	4,5	33	1,5	25	-	8,5	23 %
4) A IV_{385}	1,5	15,5	2	70	-	2	9 %
5) A IV_{410}	2,5	12	-	64,5	-	8,5	12,5 %
6) A IV_{460}	8		0,5	43,5	-	12,5	35,5 %
7) A V_{410}	-	11	-	79	-	-	10 %
8) A VI_{460}	3		-	30	-	2	65 %
9) Gemisch A I - VI_{410}	2	4,5	-	65	-	5	23,5 %

Tabelle 9

Aus Tabelle 9 läßt sich zunächst entnehmen, daß aus allen Estern im wesentlichen die gleichen Produkte entstanden sind. Das Hexalin 5 führte in geringer Menge eine weitere Komponente mit, die als Schulter im Fraktogramm zu sehen war, aber nicht identifiziert werden konnte. Da der wechselnde Tetralingehalt der Gemische einen direkten Vergleich nicht zuläßt, sind die Ergebnisse in Tabelle 10 nochmals zusammengefaßt, in der die Berechnung der Prozentzahlen sich nur auf die Summe der Kohlenwasserstoffe ohne Tetralin bezieht. Hier ist nun deutlich sichtbar, daß das Hexalin 3 in allen Pyrolysaten als Hauptprodukt erscheint. Eine Ausnahme macht nur der Ansatz 3), in dem mit 360° Pyrolysetemperatur die unterste Grenze erreicht ist, bei der überhaupt noch eine Reaktion erfolgt. Die Ausbeute in diesem Ansatz betrug nur zwei Tropfen Destillat, der Rest blieb als unveränderter Ester im Kolben. Möglicherweise enthielt der

Ansatz	X	1	2	3	5
1)	8		-	84	8 %
2)	1,5		-	91	7,5 %
3)	6	45,5	2,5	34,5	11,5 %
4)	1,5	17	2	77,5	2 %
5)	3	13,5	-	74	9,5 %
6)	12		0,5	67,5	19,5 %
7)	-	12	-	88	- %
8)	8,5		-	86	5,5 %
9)	2,5	6	-	85	6,5 %

Tabelle 10

Rückstand auch Monoacetate mit nur einer Doppelbindung. Hierauf weist die Beobachtung hin, daß im Gaschromatogramm des Destillats drei Komponenten mit längerer Retentionszeit sichtbar waren - ihr Anteil betrug zusammen 4,5 % -, die als Octalylacetate angesprochen wurden. In einigen Fällen konnten die Hexaline X und 1 nicht getrennt ausgemessen werden, da der Anteil an Hexalin 1 zu gering war.

Zur näheren Untersuchung diente zunächst das Gemisch 5), dessen präparativ-gaschromatographische Trennung (vgl. Abschn. VIII) ergab, daß die Hexaline 1 und 3 konjugierte Diene mit cis-konfigurierten Doppelbindungen sind, während es sich bei dem Hexalin 5 um das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin mit trans-ständigen Doppelbindungen handelt, das schon von Hückel und Wörffel [1] dargestellt worden war. Das Tetralin konnte durch eine Vergleichsanalyse mit käuflichem Tetralin leicht identifiziert werden.

Die Bestimmung der Dien-Zahl des Gemisches 5) ergab, daß es 75 % cis-konjugiertes Dien enthielt. Die Summe der Prozentzahlen für die Hexaline 1 und 3 (76,5 %) aus Tabelle 9 stimmt mit diesem Wert gut überein. Bei den übrigen Gemischen wurde deshalb auf die Bestimmung der Dien-Zahl ver-

zichtet, zumal sie auch in ihren UV-Spektren große Ähnlichkeit aufwiesen.

Mehrkernige, konjugierte Diene zeigen im UV-Spektrum Maxima in bestimmten Bereichen, deren Lage charakteristisch für die Konfiguration der Doppelbindungen ist. So liegen die Maxima für Diene mit cis-ständigen Doppelbindungen zwischen 250 und 280 mμ , für heteroanulare Diene zwischen 230 und 250 mμ [39]. Mit Hilfe der UV-Spektroskopie, die mit allen erhaltenen Pyrolysaten vorgenommen wurde, war somit die Natur der Kohlenwasserstoffe leicht zu erkennen.

In den Abbildungen 19-22 sind die UV-Spektren der in Tabelle 9 zusammengefaßten Hexalin-Tetralin-Gemische wiedergegeben. Ähnliche Spektren verschiedener Gemische sind jeweils nur einmal aufgeführt.

Abb. 19 zeigt das UV-Spektrum der Ansätze 1), 6) und 8). Das für cis-konjugierte Diene charakteristische Maximum bei 266 mμ ist gut erkennbar, der hohe Tetralingehalt verursacht das zweite Maximum bei 274 mμ , Hexalin 5 ist bei 235 mμ schwach angedeutet.

In Abb. 20 ist das UV-Spektrum der Pyrolysate nach 2) und 9) wiedergegeben. $\lambda_{max.}$ liegt wieder bei 266 - 267 mμ , entsprechend dem hohen Gehalt an Hexalin 3, der geringe Anteil an Tetralin ist kaum noch erkennbar.

Die Abb. 21 zeigt das UV-Spektrum der Kohlenwasserstoffgemische nach 3), 4), 5) und 7). Der relativ hohe Anteil des Hexalins 1 bewirkt hier eine geringe Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellenlängen ($\lambda_{max.}$ = 263 mμ).

---

39) A. E. Gillam, E.S. Stern u. E.R.H. Jones, An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, Edw. Arnold Ltd. London, S. 85 [1955].

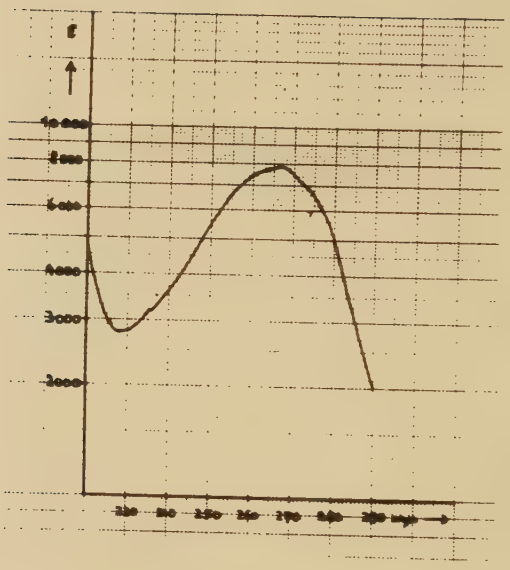


Abb. 20

Abb. 19

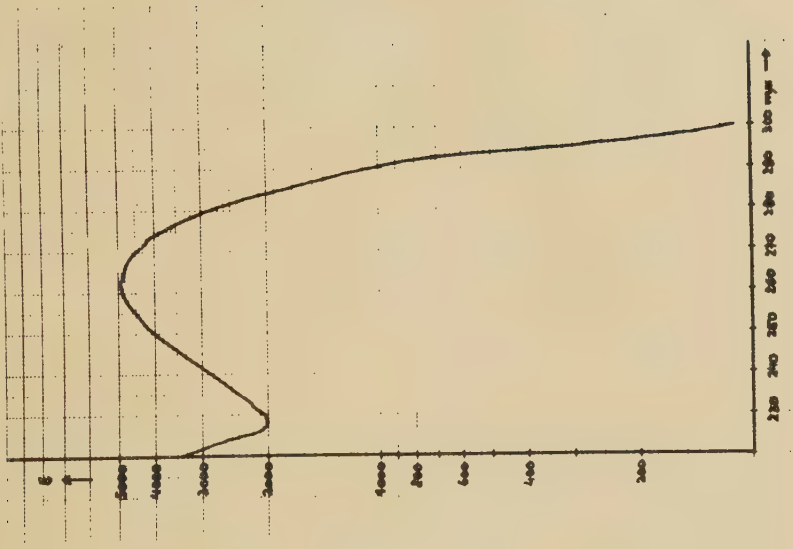


Abb. 21

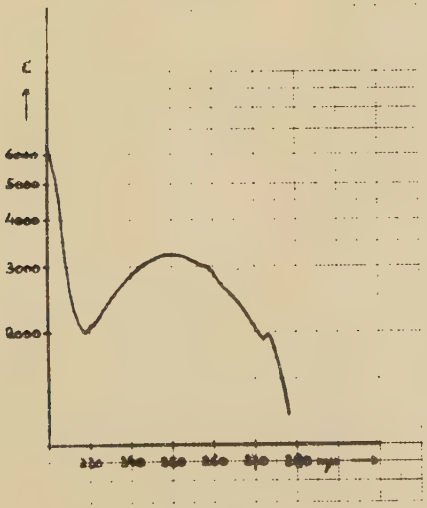


Abb. 22

Abb. 22 zeigt das UV-Spektrum eines Pyrolysats, das bei 510° aus dem in Tabelle 9 unter 9) angeführten Diacetatgemisch erhalten worden war. Die Verschiebung des Maximums in die Gegend von 250 mμ läßt erkennen, daß sich das Gemisch in seiner Zusammensetzung von den anderen Produkten unterscheidet. Gaschromatographisch wurden auch eine Reihe von Peaks gefunden, die nicht zugeordnet werden konnten. Daneben trat auch der Anteil der Komponenten X wesentlich stärker hervor, während Hexalin 1 kaum noch sichtbar war.

Einfluß der Pyrolysetemperatur:

Am Beispiel der Pyrolyse des meso-cis-Diacetats IV wurde der Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung der Endprodukte untersucht. Insgesamt nahm der Anteil an Hexalinen mit steigender Temperatur zugunsten der Bildung von Tetralin etwas ab. Beim Vergleich der Hexaline untereinander (s.Tab. 11, Tetralin ist nicht berücksichtigt) fällt auf, daß mit steigender Temperatur der Gehalt an Hexalin 1 immer mehr abnimmt und schließlich bei 460° fast völlig verschwindet. Dagegen scheinen die Hexaline 3 und 5 auch bei höheren Temperaturen wesentlich beständiger zu sein. Der Einfluß der Temperatur ist somit, wenn man vom Hexalin 1 absieht, für den Verlauf der Pyrolyse von geringer Bedeutung.

	X	1	2	3	5
360°	6	45,5	2,5	34,5	11,5 %
385°	1,5	17	2	77,5	2 %
410°	3	13,5	-	74	9,5 %
460°	12,5		o,5	67,5	19,5 %

Tabelle 11

Einfluß der Konfiguration:

Die Richtung der Abspaltung als Funktion der Konfiguration der Ester soll an zwei Beispielen erläutert werden. In Tabelle 12 sind die Produkte wiedergegeben, die bei 410° erhalten wurden.

		X	1	2	3	5	Tetralin
trans-A III	1^c4^c		1	-	72	6	21 %
cis- A IV	1^t4^t	2,5	12	-	64,5	8,5	12,5 %
cis- A V	1^c4^c	-	11	-	79	-	10 %
A I - VI	Gem.	2	4,5	-	65	5	23,5 %

Tabelle 12

Das trans-verknüpfte Acetat III liefert von den reinen Estern noch am meisten Tetralin, dessen Anteil sich, entsprechend der relativ niedrigen Temperatur, jedoch in allen Pyrolysaten in Grenzen hält. Am leichtesten verläuft die Abspaltung offenbar beim Diacetat V; hier sind nur zwei isomere Hexaline mit cis-konfigurierten Doppelbindungen nachweisbar. Das dem Diacetat V in seiner Konfiguration entsprechende Diacetat III aus der trans-Reihe liefert wie der Ester V vergleichsweise am meisten Hexalin 3, der Anteil an Hexalin 1 tritt jedoch kaum noch in Erscheinung. Dieses wird anscheinend leichter aus den cis-verknüpften Estern gebildet.

Die Ergebnisse von Pyrolysen bei 460° sind in Tabelle 13 aufgeführt.

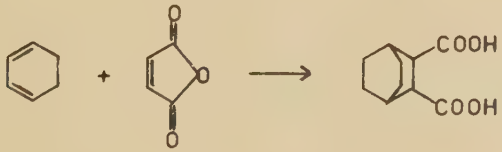
		X + 1	2	3	5	Tetralin
trans A II	1^c4^t	4	-	42	4	50 %
cis A IV	1^t4^t	8	0,5	43,5	12,5	35,5 %
cis A VI	1^c4^t	3	-	30	2	65 %

Tabelle 13

Infolge der höheren Arbeitstemperatur wird bedeutend mehr Tetralin gebildet. Die Zusammensetzung der Gemische weist nur geringe Unterschiede auf, ein wesentlicher Einfluß der Konfiguration ist offensichtlich nicht vorhanden.

VI. Die Lage der Doppelbindungen in den durch Pyrolyse erhaltenen Hexahydronaphthalinen.

Zur Charakterisierung von konjugierten Dienen mit cis-konfigurierten Doppelbindungen wird allgemein ihre Fähigkeit ausgenützt, Maleinsäureanhydrid zu addieren, wobei infolge der 1,4-Addition ein neuer Sechsring entsteht. Die nach der Hydrolyse isolierten 1,2-Dicarbonsäuren können meist auf bekannte Verbindungen einfacherer Bauart zurückgeführt werden, die dann Schlußfolgerungen auf die ursprüngliche Lage der Doppelbindungen zulassen. So bildet sich bei der Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Butadien selbst zunächst die Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, deren Hydrierung zur cis-Hexahydrophthalsäure führt [40]. Mit cyclischen, konjugierten Dienen entstehen bicyclische Systeme, wie z.B. die (2,2,2)-Bicyclooctandicarbonsäure aus Cyclohexadien-1,3 und Maleinsäureanhydrid (vgl. Formelübersicht 12):

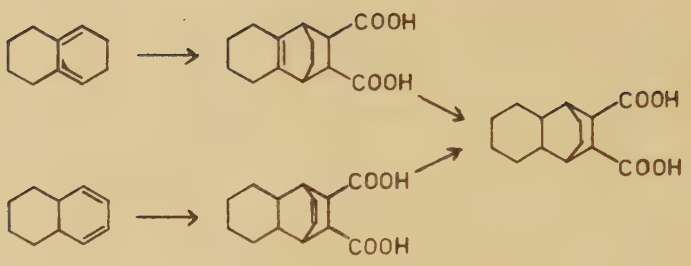


Formelübersicht 12

Weniger übersichtlich werden die Verhältnisse jedoch, wenn noch Substituenten im Dien vorhanden sind, wie im Falle der Hexaline der ankondensierte Sechsring. Die Addukte der Diene 4 und 6 beispielsweise sollten nach der Hydrierung die gleiche Dicarbonsäure liefern:

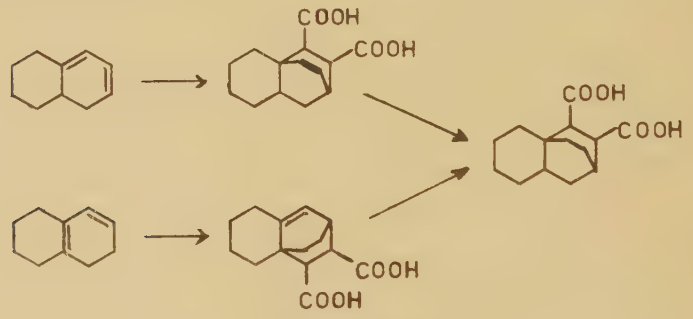
---

40) O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann.Chem. 460, 98 [1928] und 478, 139 [1930].



Formelübersicht 13

Ebenso verhalten sich die Diene 1 und 3:



Formelübersicht 14

Hinzu kommt noch, daß aus verschiedenen dieser Diene stereoisomere Addukte entstehen können, je nach der Richtung, aus der das Maleinsäureanhydrid an das Molekül herantritt. Dieser Weg zur Identifizierung der Hexaline ließ also keine eindeutigen Ergebnisse erwarten und wurde deshalb nicht beschritten.

Ähnlich verhält es sich mit der Molrefraktion, die ebenfalls Aufschlüsse über den Bau organischer Verbindungen geben kann [41]. Während sich Cyclohexadien-1,3 optisch normal ver-

41) W. Hückel, Theor. Grundlagen der Org. Chemie, 2. Band, (8. Auflage), 175 [1957].

hält [42], ergeben die experimentell ermittelten Molrefraktionen bei substituierten Cyclohexadienen-1,3 zum Teil erhebliche Abweichungen gegenüber den berechneten Werten. So beträgt die Exaltation beim 1,4-Dimethyl-cyclohexadien-1,3 + 1,09 [43], beim 5,5-Dimethylcyclohexadien-1,3 + 0,3 und bei den Trimethylverbindungen je nach Stellung der Substituenten + 0,17 bis + 0,8 [44]. Aus diesen wenigen Beispielen lassen sich jedoch vorläufig noch keine Gesetzmäßigkeiten ableiten. Es ist nur die rein qualitative Aussage möglich, daß die Einführung von Substituenten in cyclische Diene eine mehr oder minder große Störung im optischen Verhalten verursacht. Zusammenhänge zwischen der Stellung der Substituenten und den Doppelbindungen sind nicht erkennbar. Diese Unklarheiten müßten erst mit systematisch durchgeführten Modellversuchen an einer großen Zahl bekannter Verbindungen beseitigt werden, deren Konstitution feststeht, bevor die Molekularrefraktion zur Ermittlung der Konstitution der Hexaline verwendet werden kann. Außerdem stört das Tetralin, das wegen der leichten Oxydierbarkeit der Hexaline nie ganz entfernt werden kann.

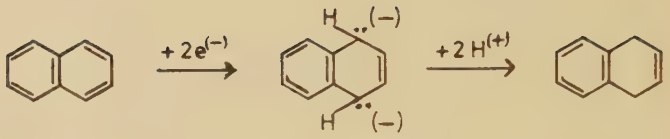
Erfolgversprechend schien dagegen die Reduktion der Diene mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Wie Hückel und Bretschneider [3] nachgewiesen haben, werden von Naphthalin mit Natrium in flüssigem Ammoniak unterhalb -50° zwei Elektronen in 1,4-Stellung addiert, und es bildet sich eine Dinatrium-Additionsverbindung. Diese liefert dann bei der Zersetzung mit Alkohol oder Ammonsalz das Δ^2-Dihydronaphthalin:

---

42) R. Willstätter u. D. Hatt, Ber.dtsch.chem.Ges. 45, 1469 [1912].

43) K. Alder u. H.v. Brachel, Liebigs Ann.Chem. 608, 195 [1957].

44) H. Pines u. R.H. Kozlowski, J.Amer.chem.Soc. 78, 3776 [1956].

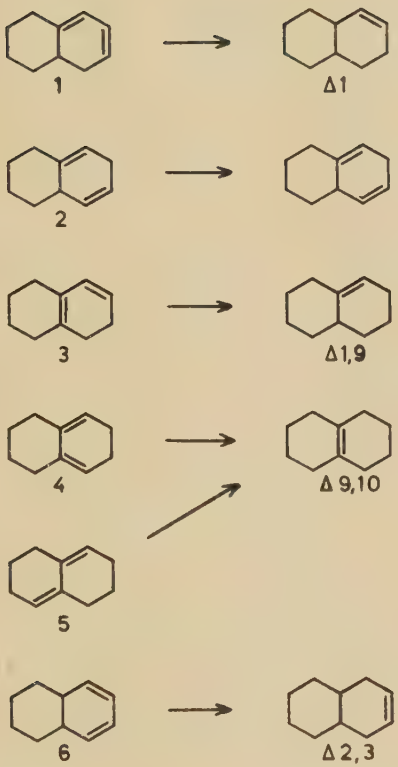


Formelübersicht 15

Dieser Reaktionsverlauf entspricht formal der Diensynthese nach Diels und Alder [40], die ebenfalls unter 1,4-Addition verläuft, wie auch das Butadien selbst befähigt ist, zwei Elektronen in 1,4-Stellung zu addieren [3]. Somit sollte es möglich sein, konjugierte Hexahydronaphthaline durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak in die entsprechenden Octaline überzuführen und aus deren Konstitution Rückschlüsse auf die ursprüngliche Lage der Doppelbindungen zu ziehen.

Im Falle des $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalins (5) wurde dieser Weg von Hückel u. Wörffel [1] beschritten, erwartungsgemäß entstand das $\Delta^{9,10}$-Octalin. Die aus den anderen konjugierten Dienen zu erwartenden Octaline sind in Formelübersicht 16 aufgeführt.

Die durch Pyrolyse erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische wurden nach der Methode von Hückel u. Bretschneider [3], bei der Tetralin nicht angegriffen wird [1], mit Natrium in flüssigem Ammoniak umgesetzt und die Reduktionsprodukte gaschromatographisch untersucht. In allen Versuchen entstanden Octalingemische, deren Komponenten durch Vergleichsanalysen mit reinen Octalinen und Gemischen bekannter Zusammensetzung sowohl qualitativ als quantitativ identifiziert werden konnten. Die planimetrisch ermittelten Prozentzahlen der Octaline wurden dann mit den für die Hexaline ermittelten verglichen. Der Tetralingehalt veränderte sich während der Reduktion nur unwesentlich. Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche gibt Tabelle 14; der Tetralin-



Formelübersicht 16

gehalt der Gemische ist nicht berücksichtigt, die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die Summe der Hexaline bzw. Octaline, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen. Die Bezeichnung der Ansätze erfolgt nach Tabelle 8 und 9.

	Pyrolyse Hexaline				Reduktion								
					Octaline				unveränderte Hexaline				
	X	1	2	3	5	tr.Δ^1	tr.Δ^2	$\Delta^{1,9}$	$\Delta^{9,10}$	1	2	3	5	
1)	8		-	84	8	6,5	3	61	29,5	-	-	-	-	%
4)	1,5	17	2	77,5	2	6	4,5	57	23,5	3,5	2	3,5	-	%
6)	12,5		0,5	67,5	19,5	4	3,5	26	21	-	0,5	32,5	12,5	%
7)	-	12	-	88	-	7,5	5	55	27	-	-	5	-	%
8)	8,5		-	86	5,5	6,5	3	64,5	26	-	-	-	-	%

Tabelle 14

An dieser Tabelle fällt zunächst auf, daß in allen Versuchen vier Octaline entstanden sind, nämlich trans Δ^1-, trans Δ^2-, $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Octalin, gleichgültig, welche Zusammensetzung das Pyrolysat hatte. Den Hauptanteil stellt immer das $\Delta^{1,9}$-Octalin, entsprechend dem Hexalin 3 in den Pyrolysaten. Eine Ausnahme macht nur Versuch 6); dort ist jedoch das Hexalin 3 nur zur Hälfte umgesetzt. Dem Hexalin 3 käme also die Struktur des $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalins zu. Das Dien 5 gibt nach Hückel und Wörffel [1] bei der Reduktion $\Delta^{9,10}$-Octalin. Sein Anteil in den Gemischen ist jedoch wesentlich geringer, als der gefundenen Octalinmenge entspricht. $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin (4), das als einziges Dien außerdem noch $\Delta^{9,10}$-Octalin liefern könnte, ist in den Gemischen nicht enthalten, wie in Abschn. X gezeigt werden wird. Der hohe Anteil an $\Delta^{9,10}$-Octalin ist demnach nur durch Umlagerungsreaktionen zu erklären. Die Summe der Prozentzahlen von $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Octalin stimmt - unter Berücksichtigung des aus dem Hexalin 5 stammenden Anteils - mit dem in den Pyrolysaten ermittelten Gehalt an Hexalin 3 innerhalb der Fehlergrenzen gut überein, sodaß der Schluß nahe liegt, daß beide Octaline aus diesem Kohlenwasserstoff entstanden sind.

Trans-Δ^1- und -Δ^2-Octalin bilden sich, wie ein Vergleich der Prozentzahlen zeigt, aus den Hexalinen X und 1. Da sie auch gefunden werden, wenn die Komponenten X nicht nachzuweisen sind (Versuch 7)), dürfte dem Hexalin 1 vermutlich die Formel des $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexahydronaphthalins zukommen.

Das Dien 2, das nur in einigen Gemischen in geringer Menge nachzuweisen ist, wird von Natrium in flüssigem Ammoniak nicht angegriffen und ist demnach kein konjugiertes Dien. Möglicherweise handelt es sich um das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{3,4}$-Hexalin, dessen Bildung bei der Pyrolyse durchaus möglich ist, wie in Abschn. IV gezeigt wurde.

Die Methode der Reduktion nach Hückel und Bretschneider[3]

läßt nun verschiedene Verfahren zu:

a) Zutropfen der ätherischen Lösung des Diens zur Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak bei relativ langer Versuchsdauer.

b) Langsame Zugabe eines Uberschusses an Natrium zur Lösung des Diens in flüssigem Ammoniak und Äther mit ebenfalls relativ langer Dauer des Versuchs.

c) Schnelle Zugabe der berechneten Menge Natrium oder eines Unterschusses zur Lösung des Diens in flüssigem Ammoniak und Äther, sowie Aufarbeitung nach kurzer Zeit, wobei unvollständige Umsetzung in Kauf genommen wird.

An den Pyrolyseprodukten aus den Diacetaten IV und VI wurde geprüft, ob die Zusammensetzung der Reduktionsprodukte von der Methode abhängt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Tetralin ist wiederum nicht berücksichtigt, Zusammensetzung der Pyrolysate siehe Tab. 9.

	Octaline				unveränd.Hexaline				Methode
	Δ^1	Δ^2	$\Delta^{1,9}$	$\Delta^{9,10}$	1	2	3	5	
A IV_{385}	6	4,5	57	23,5	3,5	2	3,5	- %	a)
	5,5	4,5	53,5	23,5	5,5	2,5	5	- %	c)
A VI_{460}	6,5	3	64,5	26	-	-	-	- %	a)
	4,5	3	53,5	39	-	-	-	- %	b)
	6	3	36	41	-	-	9	5 %	c)

Tabelle 15

Unabhängig von der Reduktionsmethode entstehen in allen Fällen $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Octalin nebeneinander.

VII. Umlagerungen mit Hexalinen und Octalinen.

Die Hypothese, daß während der Reduktion der Hexaline Umlagerungen stattfinden, kann nach folgenden Gesichtspunkten beleuchtet werden:

1. Bei den Reduktionen entsteht als Nebenprodukt Natriumamid, unter dessen Einfluß Umlagerungen möglich sind.

2. Das gebildete Natriumamid bewirkt bereits eine Umlagerung der Hexaline vor oder gleichzeitig mit der Reduktion.

3. Nicht die Hexaline werden umgelagert, sondern die hieraus entstandenen Octaline.

4. Durch eine normale 1,4-Addition wird die Dinatriumverbindung gebildet, deren Anion sich anschließend isomerisiert.

Annahme 1) wird durch die Beobachtung gestützt, daß sich das Reaktionsgemisch bereits entfärbte, lange bevor die Dien-Lösung vollständig zugetropft war, wenn nur die berechnete Menge Natrium zur Verfügung stand. Nach dem Zufügen des fünffachen Überschusses Natrium zur entfärbten Lösung trat die charakteristische blaue Farbe wieder auf. Da sich auch Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak nach kurzer Zeit von selbst entfärbten, ohne daß irgendwelche Substanzen zugegeben worden waren, konnte die vorzeitige Entfärbung der Reduktionsgemische nicht von der zugefügten Substanz herrühren, sondern war nur durch die Bildung von Natriumamid zu erklären.

Punkt 2) erwies sich als unhaltbar. In zwei Versuchen mit verschiedenen Hexalingemischen, die bei -80° mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak behandelt wurden, konnten die Ausgangsprodukte fast unverändert zurückgewonnen werden,

wie Tabelle 16 zeigt.

Zusammens.		X	1	2	3	5	Tetralin
a)	vorher	3	28	-	51,5	5	12,5 %
	nachher	2	29	-	55	1,5	12,5 %
b)	vorher	8		0,5	43,5	12,5	35,5 %
	nachher	6,5		0,5	42,5	12	38,5 %

Tabelle 16

Zur Untersuchung der Frage 3) diente ein Versuch mit einem Gemisch aus $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Octalin mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei -80°. Wie aus Tabelle 17 ersichtlich, tritt in geringem Maße Umlagerung zum $\Delta^{9,10}$-Octalin ein. Hierdurch wird jedoch der hohe Prozentsatz an $\Delta^{9,10}$-Octalin in den Reduktionsgemischen nicht erklärt, selbst wenn man den Anteil in Rechnung setzt, der aus dem Hexalin 5 stammt.

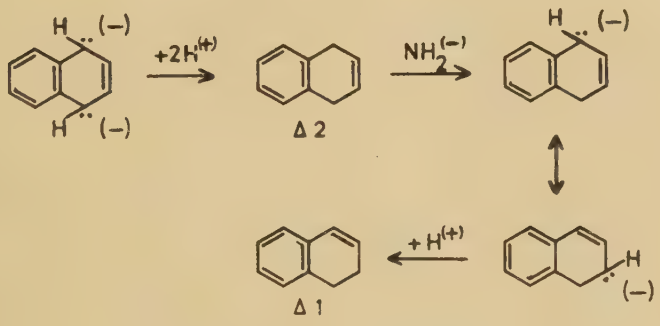
Zusammens.	$\Delta^{1,9}$	$\Delta^{9,10}$
vorher	65	35 %
nachher	61	39 %

Tabelle 17

Somit bleibt als letzte Möglichkeit die Annahme 4), daß sich nämlich das Anion der Natrium-Additionsverbindung isomerisiert. Dies erscheint auch verständlich, da nach den bisherigen Erfahrungen die Doppelbindung zwischen C_9 und C_{10} stabiler ist als im $\Delta^{1,9}$-Octalin [45], zumal die Ionisierung des Moleküls eine Aktivierung der Doppelbindung zur Folge

45) z.B. W. Hückel und H. Naab, Liebigs Ann.Chem. 502, 136 [1933] und W. Hückel und O. Fechtig, Chem.Ber. 92, 693 [1959].

haben dürfte. Daß solche Umlagerungen möglich sind, haben Hückel und Bretschneider [3] am Beispiel des Δ^2-Dihydronaphthalins gezeigt, dessen Anion mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak in das Anion des Δ^1-Dihydronaphthalins übergeht (s. Formelübersicht 17).



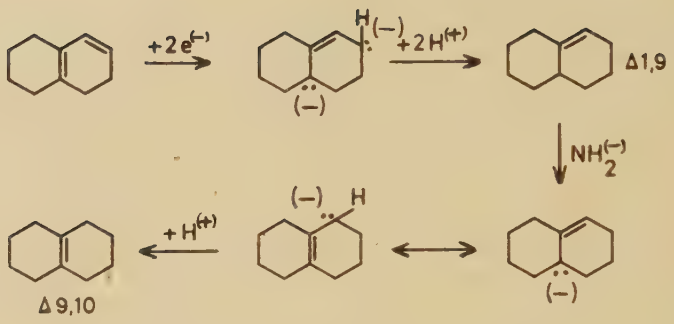
Formelübersicht 17

In diesem Falle ist die Ausbildung des energieärmeren Systems mit zum aromatischen Kern konjugierter Doppelbindung die treibende Kraft.

Das $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin addiert demnach zunächst zwei Elektronen an C_2 und C_{10}, durch Ammonolyse bildet sich $\Delta^{1,9}$-Octalin. Unter dem Einfluß von Natriumamid entsteht hieraus ein neues Anion, das sich teilweise umlagert. Aus dem Umlagerungsprodukt bildet sich dann das $\Delta^{9,10}$-Octalin (vgl. Formelübersicht 18).

Da nun bei allen durchgeführten Reduktionen das offenbar primär entstehende $\Delta^{1,9}$-Octalin als Hauptprodukt gefunden wurde, kann mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß dem Hexalin 3, aus dem es entstanden sein muß, die Struktur des $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalins zukommt.

Diese Überlegungen lassen sich analog auch auf das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalin übertragen, womit sich erklären läßt,



Formelübersicht 18

daß immer Δ^1- und Δ^2-Octalin nebeneinander entstehen. Hier kommt allerdings noch die Möglichkeit hinzu, daß in den Komponenten X das Hexalin 6 ($\Delta^{1,2}$ $\Delta^{3,4}$) enthalten ist, das bei der Reduktion ebenfalls Δ^2-Octalin liefern sollte. Die Anwesenheit des $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalins in den Gemischen bleibt also unsicher.

VIII. Die präparative Trennung eines Hexalingemisches; $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin (3).

Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie war es möglich, ein Kohlenwasserstoffgemisch fast quantitativ zu trennen, das 12 % Hexalin 1, 64,5 % Hexalin 3, 8,5 % Hexalin 5 und 12,5 % Tetralin enthielt. Die Komponenten wurden in vier Fraktionen getrennt aufgefangen.

In der ersten Fraktion fiel das Hexalin 1 in geringer Menge gaschromatographisch rein an. Im UV-Spektrum (s. Abb. 23) zeigte sich ein Maximum bei 261 - 262 mμ (ε = 6850) und daher mußten cis-ständige, konjugierte Doppelbindungen vorliegen. Die Bestimmung der Dienzahl ergab 43,6 % konjugiertes Dien. Da der Kohlenwasserstoff außerordentlich leicht polymerisiert, ist der zu niedrige Wert verständlich. Mit dem Faktor $100/43{,}6 = 2{,}29$ multipliziert, erreicht ε mit 15 700 die für konjugierte Diene charakteristische Höhe (10 000 - 20 000) [39].

Die zweite Fraktion, das $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin (3), von der 1,1 g gaschromatographisch rein isoliert werden konnten, erwies sich ebenfalls als Dien mit cis-ständigen Doppelbindungen. Im UV-Spektrum (s. Abb. 23) lag das Absorptionsmaximum bei 266 mμ (ε = 6700), die Bestimmung der Dien-Zahl ergab 87,1 % konjugiertes Dien. Auch dieser Kohlenwasserstoff neigte sehr zur Polymerisation und war außerdem leicht oxydabel. Nach einmaligem Destillieren über Natrium war schon ein merklicher Tetralingehalt gaschromatographisch nachweisbar. Die Bestimmung der Hydrierzahl ergab 2,00 Doppelbindungen. Ferner wurden bestimmt

Dichte d_4^{20} = 0,94155

Brechungsexponent n_D^{20} = 1,5214

Molekularrefraktion M_D = 43,36.

M_D ($2\mathcal{F}$) ber. = 43,05, EM_D = + 0,31.

Linstead und Burnop [6] fanden bei ihrem Kohlenwasserstoff eine Exaltation von + 0,27 (n_D^{19} 1,5185, d_4^{19} 0,9369, M_D 43,32), schlossen jedoch aus der Bildungsweise auf die Struktur eines $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalins. Die gute Übereinstimmung der gefundenen Molrefraktionen läßt darauf schließen, daß das Dien von Linstead und Burnop mit dem $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin (3) identisch und die von ihnen angenommene Formel nicht richtig ist, wenngleich die Molrefraktion, wie in Abschn. VI dargelegt, keine sicheren Schlüsse auf die Konstitution substituierter cyclischer Diene zuläßt. Immerhin sind im sauren Medium, wie es Linstead und Burnop angewendet hatten, Umlagerungen möglich, die dann höchstwahrscheinlich zum $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin mit einer ditertiären Doppelbindung führen. Solche Doppelbindungsverschiebungen sind auch bei Octalinen beobachtet worden [45].

Die dritte Fraktion, die allerdings nicht rein erhalten wurde, da Hexalin 3 und 5 im Gaschromatographen zu dicht aufeinander folgen, erwies sich nach ihrem UV-Spektrum (s. Abb. 23) als identisch mit dem $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin von Hückel und Wörffel [1] ($\lambda_{max.}$ 237 mμ , ε = 13680, entsprechend der Lage von heteroanularen konjugierten Dienen), die Verunreinigung durch das cis-konjugierte Hexalin 3 ist durch ein zweites Maximum bei 264 - 265 mμ (ε = 1410) zu erkennen. Entsprechend ergab die Bestimmung der Dienzahl 35,8 % cis-konjugiertes Dien, das auch gaschromatographisch nachweisbar war.

Die vierte Fraktion konnte UV-spektroskopisch und durch eine gaschromatographische Vergleichsanalyse als reines Tetralin identifiziert werden (s. Abb. 23). $\lambda_{max.}$ 266,5 mμ (ε = 590) und 274 mμ (ε = 630). In einem Vergleichsspektrum mit käuflichem Tetralin lag $\lambda_{max.}$ bei 266,5 mμ (ε = 650) und 274 mμ (ε = 720). R.A. Morton und A.J.A. de Gouveia [46] fanden Maxima bei 267 mμ (ε = 800) und 274 mμ (ε = 850).

---

46) R.A. Morton u. A.J.A. de Gouveia, J.chem.Soc.(London) 1934, 916.

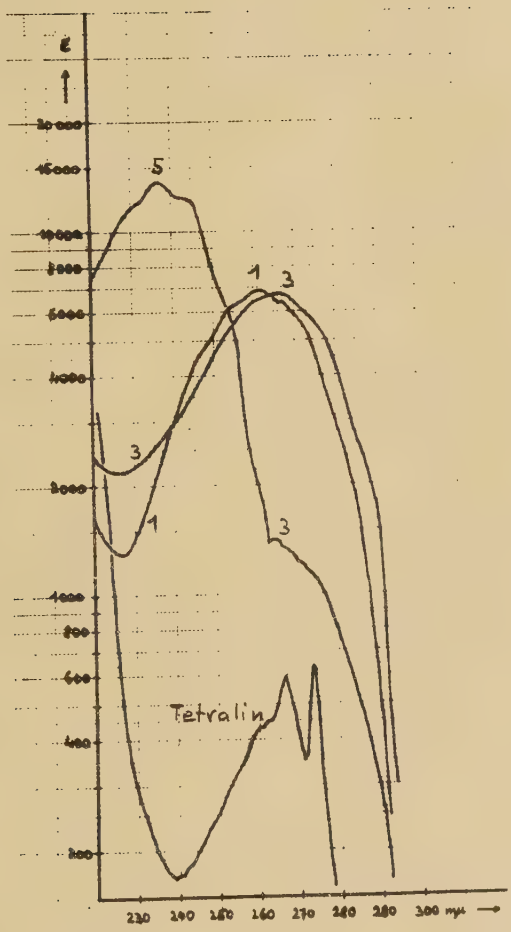


Abb. 23

IX. Die Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-2,3.

In den durch Pyrolyse der 1,4-Diacetate erhaltenen Gemischen waren mit Sicherheit außer Tetralin nur das $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$- und das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin nachzuweisen. Die Anwesenheit von trans-Δ^{2}-Octalin in den Reduktionsprodukten deutet aber darauf hin, daß auch das $\Delta^{1,2}$ $\Delta^{3,4}$-Hexalin (6) ursprünglich mit vorhanden gewesen sein muß. Die Pyrolyse der 2,3-Diacetate ließ einen eindeutigen Verlauf erwarten und sollte zum Hexalin 6 führen. Hierbei war es unerheblich, ob die Ringe cis- oder trans-verknüpft sind. Da im Gaschromatographen beispielsweise cis- und trans-Δ^{2}- oder -Δ^{1}-Octalin besser getrennt werden als die Doppelbindungsisomeren mit gleicher Ringverknüpfung, sollte es möglich sein, auch die beiden isomeren Hexaline 6 zu trennen. Aus diesem Grunde wurden die Decalindioldiacetate-2,3, von denen es wie bei den 1,4-Derivaten sechs stereoisomere Formen gibt [47], nicht getrennt, sondern als Gemisch pyrolysiert.

Aus einem Gemisch von cis- und trans-Δ^{2}-Octalin wurde mit Benzopersäure in Äther das Epoxyd dargestellt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure (pH 3 - 4) zum Diolgemisch hydrolysiert, dieses mit Essigsäureanhydrid zum Diacetat umgesetzt und bei 410° der Pyrolyse unterworfen. Die gaschromatographische Analyse des Produkts führte zu dem überraschenden Ergebnis, daß wieder die gleichen Komponenten enthalten waren wie auch in den Pyrolysaten der 1,4-Diacetate, nämlich die Hexaline X, 1, 3, 5 und Tetralin, und zwar in durchaus vergleichbaren Mengen, wie Tab. 18 zeigt.

X + 1	3	5	Tetralin
5,5	86,5	4,5	3,5 %

Tabelle 18

47) E. Ali u. L.N. Owen, J.chem.Soc. (London) 1958, 2119.

Als Hauptprodukt war wiederum das $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin (3) entstanden. Die Reduktion des Gemisches mit Natrium in flüssigem Ammoniak führte dann auch entsprechend zu den früher ebenfalls gefundenen Octalinen, nämlich trans-Δ^{1}-, Δ^{2}-, $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Octalin (s. Tab. 19).

tr. Δ^{1}	tr. Δ^{2}	$\Delta^{1,9}$	$\Delta^{9,10}$	Tetralin
8	5,5	54	31	1,5 %

Tabelle 19

Aus den bisher behandelten Ergebnissen kann somit nur eine einzige Gesetzmäßigkeit abgeleitet werden:

Die Pyrolyse von Decalindioldiacetaten führt überwiegend nur zum $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin, das demnach das stabilste Isomere zu sein scheint. Sowohl die Stellung der Acetatreste als auch die Konfiguration spielen keine Rolle; der Temperatureinfluß in Bezug auf die Bildung des Hexalins 3 ist ebenfalls gering.

X. Spaltung des p-Toluolsulfonsäureesters des meso-cis-Decalindiols-1,4 (Schmp. 93 - 94°); $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin.

In Teil A wurde dargelegt, daß das Tosylat des meso-cis-Decalindiols IV sehr unbeständig ist, was darauf zurückgeführt werden kann, daß sich beide OH-Gruppen in cis-Stellung zum Nachbarring befinden. Analog verhält sich das cis-cis-α-Decalol (Schmp. 93°), dessen Tosylat bei der Spaltung ganz überwiegend $\Delta^{1,9}$-Octalin liefert [23]. Auf das Diol IV übertragen bedeutet das, daß dessen Tosylat bei der Spaltung in das entsprechende Dien übergehen sollte, nämlich $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin (4), daß also beide Abspaltungen zur Ringverknüpfung hin erfolgen.

Der Tosylester des Diols IV wurde zunächst mit Calciumcarbonat in wäßriger Suspension behandelt, der gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abgetrieben und gaschromatographisch analysiert. Wie Tabelle 20 zeigt, sind nur die Hexaline 3, 4 und 5 neben wenig Tetralin entstanden, die Hexaline X, 1 und 2 fehlen völlig. Das neue Dien 4 ist nur als Schulter im Peak des Diens 3 erkennbar.

Spalt. mit	3 + 4	5	Tetralin	Äther ?
$CaCO_3$	41,5	55	3,5	- %
Na-Isopropylat	59,5	35,5	2	3 %

Tabelle 20

Die Spaltung des Tosylats mit Natriumisopropylat führte qualitativ zum gleichen Ergebnis (s. Tab. 20), der Anteil an Hexalin 4 war aber viel größer als bei der Spaltung mit Calciumcarbonat, denn diesmal war das Hexalin 3 nur als Schulter im Peak 4 erkennbar. Außerdem zeigte sich noch eine Komponente mit wesentlich längerer Retentionszeit, die vermutlich einen Äther anzeigt.

Die Bildungsweise des neu aufgefundenen Hexalins 4 ließ vermuten, daß es sich um das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin handeln könnte. Als Nachweis diente wieder die Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak, die ganz überwiegend zum $\Delta^{9,10}$-Octalin führen mußte, das sowohl aus dem Hexalin 5 als auch aus dem Dien 4 gebildet wird. Das $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin (3) ließ einen entsprechenden Prozentsatz an $\Delta^{1,9}$-Octalin erwarten. Dieser Nachweis konnte, wie Tab. 21 zeigt, durch das Experiment eindeutig erbracht werden. Die Angaben beziehen sich nur auf die Summe der Hexaline bzw. Octaline; Tetralin und Äther sind nicht berücksichtigt.

Hexaline		Octaline		unveränderte Hexaline	
3 + 4	5	$\Delta^{1,9}$	$\Delta^{9,10}$	3	5
62,5	37,5	5,5	63,5	22,5	8,5

Tabelle 21

Hexalin 3 und 5 waren nicht vollständig reduziert. Trotzdem überwiegt das $\Delta^{9,10}$-Octalin bei weitem. Vergleicht man den Anteil an nicht umgesetzten Hexalin 3 (22,5 %) und das entstandene $\Delta^{1,9}$-Octalin (5,5 %) mit dem Gehalt an Hexalin 3 + 4 (62,5 %), so ergibt sich für den Anteil, den das Hexalin 4 allein stellt, 62,5 - 28 = 34,5 %. Die Summe der Prozentzahlen von Hexalin 4 und 5 (72 %) stimmt, wenn das nicht umgesetzte Hexalin 5 in Rechnung gesetzt wird (8,5 %) mit dem für $\Delta^{9,10}$-Octalin gemessenen Wert (63,5 %) überein. Somit kann die Annahme als bestätigt betrachtet werden, daß es sich beim Hexalin 4 um das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin handelt.

Dieses Dien war in keinem der durch Pyrolyse erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische gefunden worden. Daraus ist zu schließen, daß es unter den Bedingungen der Pyrolyse zwar vielleicht entsteht, aber nicht beständig ist. Auch diese Annahme ließ sich experimentell beweisen. Das durch Abspaltung mit Calciumcarbonat erhaltene Produkt wurde, in

etwas Eisessig gelöst, bei 410° den Bedingungen einer Pyrolyse unterworfen und nach der Aufarbeitung gaschromatographisch untersucht. Erwartungsgemäß war das Hexalin 4 nicht mehr im Fraktogramm zu sehen. In Tab. 22 ist die Zusammensetzung der Gemische vor und nach dem Versuch aufgeführt.

	3 + 4	5	Tetralin
Ausgangsprod.	41,5	55	3,5 %
Umlagerungsprod.	21 (nur 3)	50,5	28,5 %

Tabelle 22

Der hohe Prozentsatz an Hexalin 5 in den Abspaltungsprodukten ist wohl dadurch zu erklären, daß sich das primär entstehende $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin teilweise in das stabilere $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin umlagert. Damit wird auch die Anwesenheit des Hexalins 5 in fast allen Pyrolysaten verständlich.

Die UV-Spektren der durch Spaltung des Tosylats erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische sind in den Abb. 24 und 25 dargestellt. Abb. 24 zeigt das Spektrum des Produkts aus der Isopropylatspaltung, $\lambda_{max.}$ bei 262 - 264 mμ, Abb. 25 das Spektrum des Umlagerungsprodukts aus der Spaltung mit Calciumcarbonat, $\lambda_{max.}$ bei 237 - 239 mμ.

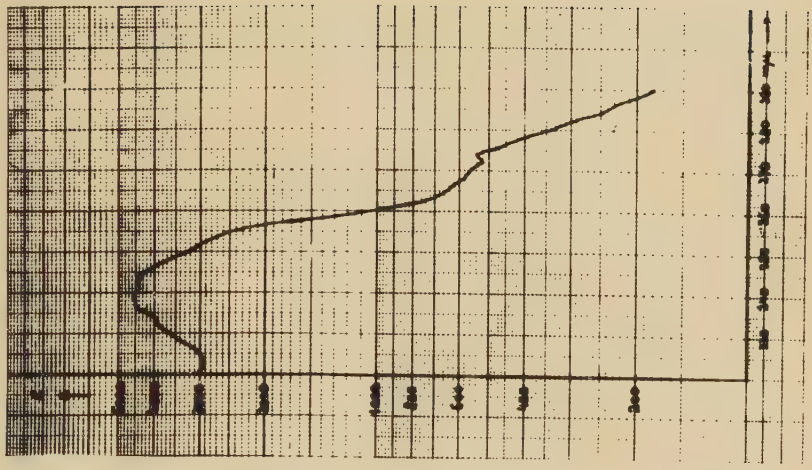


Abb. 25

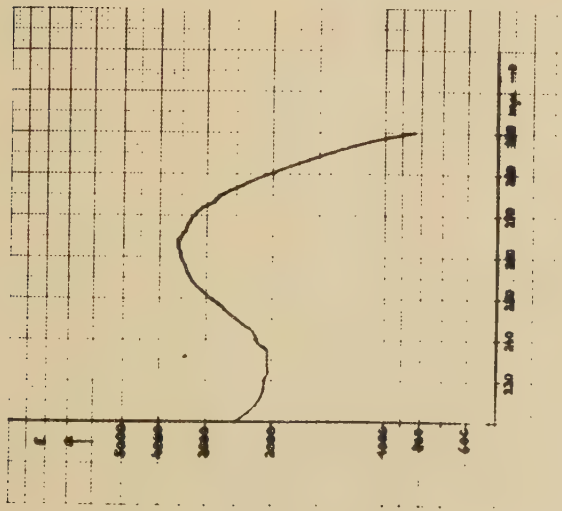


Abb. 24

XI. Infrarotspektren.

Die Deutung der IR-Spektren gestaltet sich sehr schwierig, da es sich um Gemische handelt. Vor allem stört das Tetralin sehr, dessen Spektrum im Bereich von 5 - 15μ starke Banden aufweist.

Die Abbildungen 26 - 29 zeigen die IR-Spektren von Tetralin (Abb. 26) und von Hexalin-Tetralin-Gemischen mit 65 % Tetralin (Abb. 27), 21 % Tetralin (Abb. 28) und 3 % Tetralin (Abb. 29).

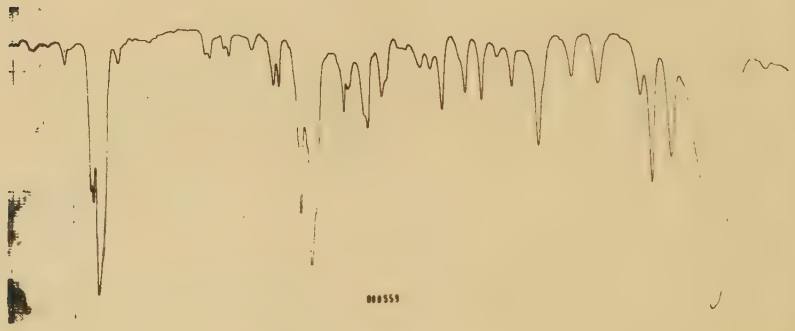


Abb. 26
Tetralin

Abb. 27
(65 % Tetralin)

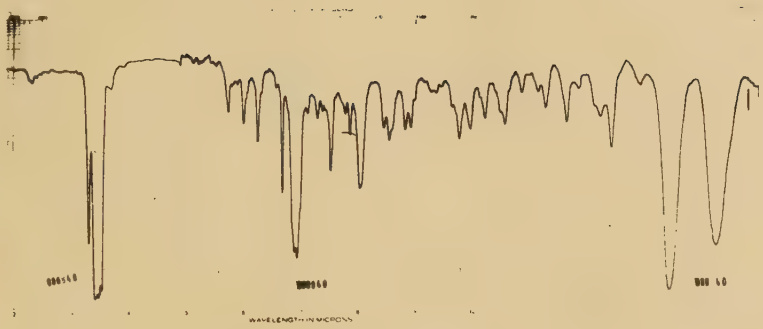


Abb. 28
(21 % Tetralin)

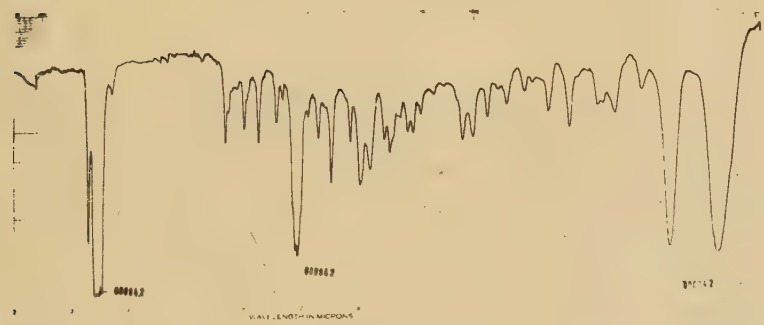


Abb. 29
(3 % Tetralin)

Das Abnehmen des Tetralingehalts zeigt sich am deutlichsten an den Banden zwischen 5 und 6μ (die charakteristischen "Benzolfinger" werden schwächer und verschwinden schließlich völlig), sowie an der scharfen Bande bei 6,7μ, die ebenfalls kleiner wird. Bei 13,4μ absorbieren sowohl die Hexaline wie auch das Tetralin, nur ist dessen Bande breiter. In allen IR-Spektren der Hexalingemische treten jedoch Banden auf, die im Tetralinspektrum nicht zu finden sind: 6μ, 6,25μ, 7,52μ, 9,75μ, 9,95μ, 11,35μ und eine sehr

starke Bande bei 14,25μ . Diese Banden sind auch im Spektrum des $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalins zu sehen, das in Abb. 30 wiedergegeben ist.

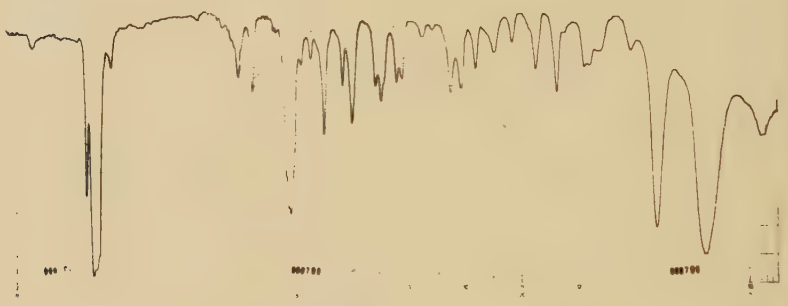


Abb. 30
$\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin

In den Spektren von Gemischen, die das Hexalin 1 in größerer Menge enthalten, sind neue Banden sichtbar, die wohl diesem Kohlenwasserstoff zuzuordnen sind, und zwar bei 5,7μ , 12,9μ und 14,5μ . Abb. 31 zeigt das Spektrum eines Gemisches mit 12 % Hexalin 1 neben 64 % Hexalin 3. Abb. 32 das Spektrum eines Gemisches mit 29 % Hexalin 1 neben 55 % Hexalin 3 [x].

Ein völlig anderes Aussehen hat das Spektrum (Abb. 33) des Gemisches, das aus der Tosylatspaltung mit Natriumisopropylat erhalten worden war. Hier ist eine Zuordnung der Banden völlig unmöglich, da drei konjugierte Systeme (Hexalin 3, 4 und 5) in vergleichbarer Menge nebeneinander vorliegen.

---

x) Das IR-Spektrum des reinen Hexalins 1 konnte nicht aufgenommen werden, da der Kohlenwasserstoff zu schnell polymerisierte.

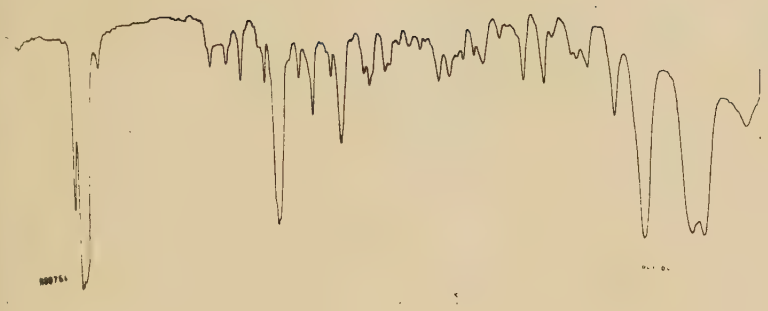


Abb. 31

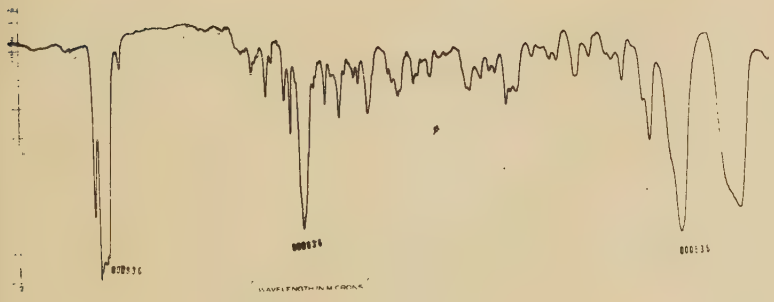


Abb. 32

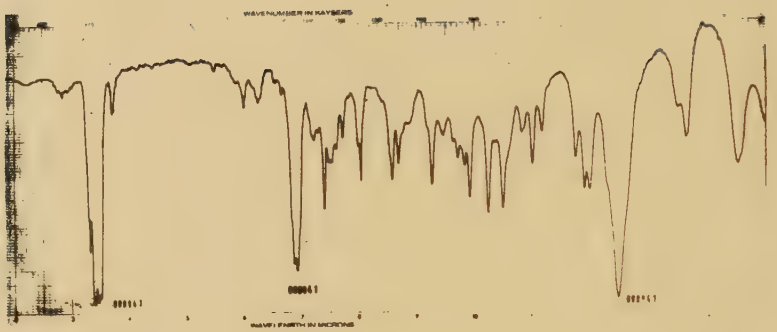


Abb. 33

Die Spektren der durch Reduktion erhaltenen Octalingemische sind etwas einfacher zu behandeln. Da das $\Delta^{1,9}$-Octalin Schlüsselbanden bei 6μ , 12,3μ und 12,5μ aufweist und das $\Delta^{9,10}$-Octalin eine charakteristische Bande bei 8,6μ besitzt, können die Substanzen durch Vergleich mit dem Spektrum eines Gemisches aus $\Delta^{1,9}$-Octalin (61 %) und $\Delta^{9,10}$-Octalin (39 %), das in Abb. 34 wiedergegeben ist, identifiziert werden. Abb. 35 zeigt das Spektrum eines solchen durch Reduktion erhaltenen Gemisches.

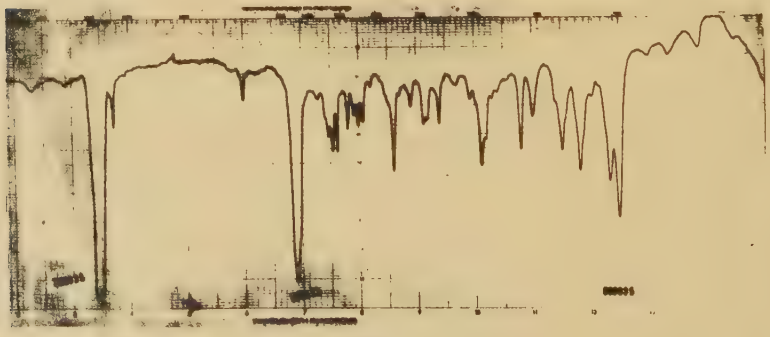


Abb. 34
$\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Octalin

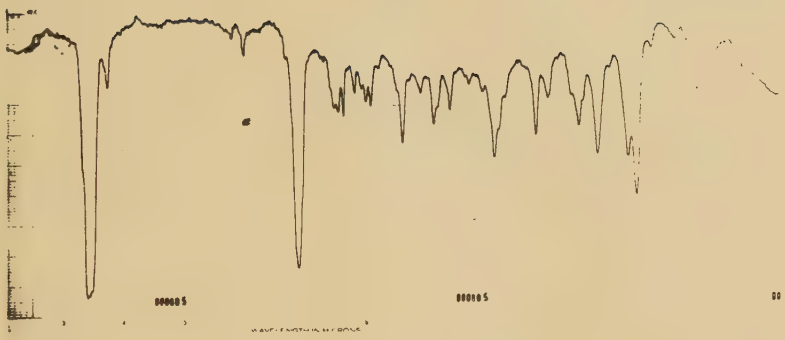


Abb. 35

In einigen Gemischen, die viel Tetralin enthalten (Abb. 36, 68 % und Abb. 37, 20 %), wird die Zuordnung schwieriger, da sich dessen Spektrum deutlich überlagert. Die Schlüsselbanden der Octaline sind jedoch noch gut sichtbar.

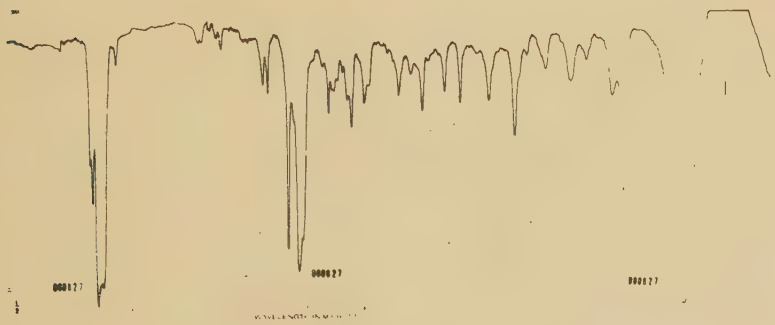


Abb. 36

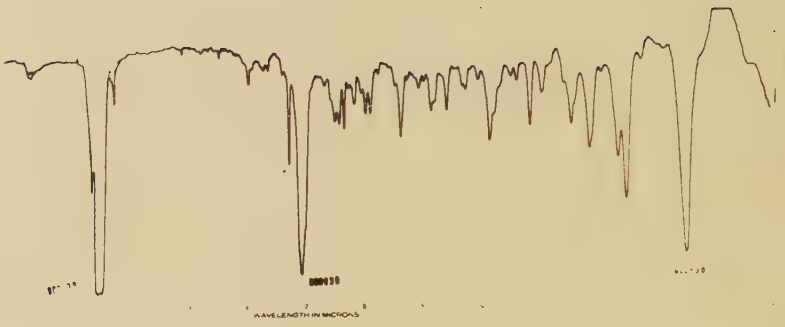


Abb. 37

Die Abbildungen 38 und 39 zeigen die Spektren von Gemischen, die neben den Octalinen und Tetralin noch unumgesetzte Hexaline enthalten.

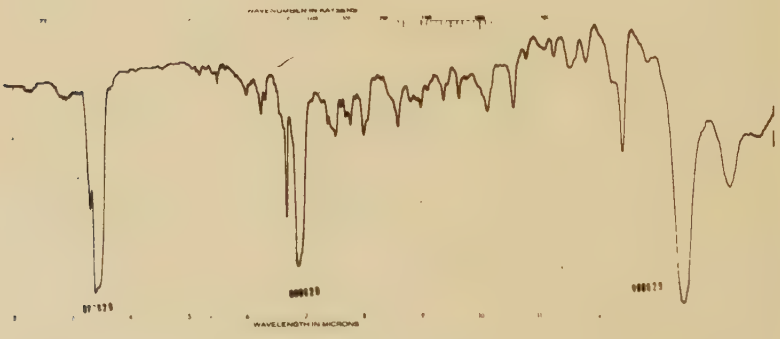


Abb. 38

(20 % Hexalin 3, 7 % Hexalin 5, 40 % Tetralin).

Am Spektrum in Abb. 39 fällt die Bande bei 12,45μ mit einer Aufspaltung bei 12,25μ auf, die auch im Spektrum des entsprechenden Hexalingemisches (Abb. 33, Hexaline 3, 4 und 5) enthalten ist. Das Hexalin 4 ist nicht mehr im Octalingemisch vorhanden, die Octaline wie auch das Hexalin 3 absorbieren bei dieser Wellenlänge nicht. Somit könnte diese Bande dem Hexalin 5, das noch mit 8 % im Gemisch enthalten ist, zugeordnet werden.

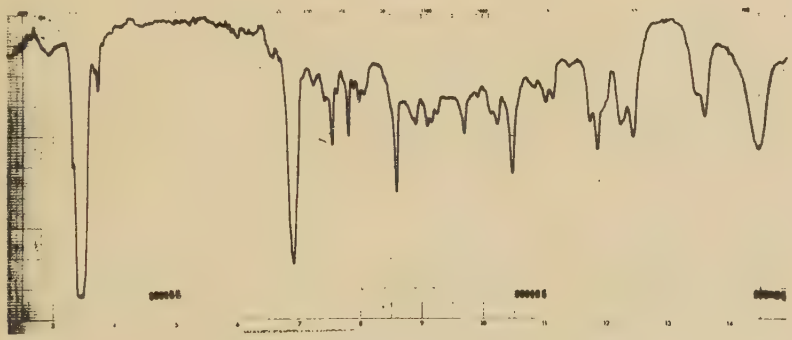


Abb. 39

Der Absorptionsbereich für konjugierte Diene liegt zwischen 5,5 und 6,5μ, sowie zwischen 13 und 15μ, das Vorhandensein einer cis-RCH=CHR-Bindung, die in allen Sechsring-Olefinen vorliegt, äußert sich in einer Bande bei 6μ [48]. In diesen Bereichen treten in allen Hexalinspektren Banden auf, die IR-Spektren stehen somit nicht im Widerspruch zu den UV-spektroskopisch erhaltenen Ergebnissen.

48) L.J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Seite 28, Dr. D. Steinkopff, Darmstadt, [1955].

XII. Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung von Hexahydronaphthalinen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Die Pyrolyse von Decalindiol-diacetaten-1,4 führt zu Hexahydronaphthalinen mit konjugierten Doppelbindungen, die sich gaschromatographisch trennen lassen. Es entstehen immer Gemische mehrerer Hexaline mit Tetralin.

2. Die Konfiguration der Ester wie auch die Pyrolysetemperatur haben keinen entscheidenden Einfluß auf die qualitative Zusammensetzung der Produkte.

3. Bei der Pyrolyse von Decalindiol-diacetaten-2,3 bilden sich die gleichen Hexaline wie aus den 1,4-Diacetaten.

4. Die konjugierten Systeme lassen sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak unter 1,4-Addition nach der Methode von Hückel und Bretschneider [3] zu Octalinen reduzieren, eine Umlagerung der Hexaline erfolgt hierbei nicht.

5. Das $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin wurde erstmalig dargestellt, in reiner Form isoliert und seine Struktur bewiesen. Es stellt in allen Pyrolyseprodukten den Hauptanteil und liefert bei der Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak überwiegend $\Delta^{1,9}$-Octalin, woraus seine Konstitution abgeleitet wird. Daneben müssen auch $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$- und $\Delta^{1,2}$ $\Delta^{3,4}$-Hexalin in den Gemischen enthalten sein, da nach der Reduktion Δ^{1}- und Δ^{2}-Octalin in geringer Menge nachweisbar sind. Das bekannte $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin wurde mit Sicherheit in den Gemischen identifiziert.

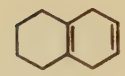
6. Bei der Reduktion von Hexalingemischen mit Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht mehr $\Delta^{9,10}$-Octalin, als dem $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin entspricht. Dies wird dadurch erklärt, daß sich die Natriumadditionsverbindung des

$\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalins umlagert, weil die Doppelbindung im Anion aus der 1,9-Stellung in die stabilere, ditertiäre 9,10-Stellung wandern kann. Hückel und Bretschneider [3] haben am Beispiel des Δ^{2}-Dihydronaphthalins nachgewiesen, daß solche Umlagerungen möglich sind, und einen Mechanismus formuliert, der sich auch auf das Anion des Hexalins anwenden läßt.

7. Die Darstellung des $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalins gelingt nicht mit Hilfe der Pyrolyse von Decalindioldiacetaten. Dieses Dien bildet sich neben $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin und $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin bei der Spaltung des Tosylats des meso-cis-Decalindiols-1,4 (Schmp. 93 - 94°) mit Natriumisopropylat und mit Calciumcarbonat; es lagert sich unter den Bedingungen der Pyrolyse in das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin um; daneben entsteht auch Tetralin. Im Gaschromatographen ließ es sich vom $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin nicht quantitativ trennen und konnte deshalb nicht in reinem Zustande isoliert werden. Die Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak liefert $\Delta^{9,10}$-Octalin.

8. Aus den IR-Spektren läßt sich über die Lage der Doppelbindungen keine Angabe machen, sondern nur die Annahme konjugierter Systeme bestätigen, da im Bereich von 5,5 - 6,5μ mehrere Banden auftreten. Aus den UV-Spektren geht hervor, daß die durch Pyrolyse erhaltenen Hexalingemische cis-konjugierte Doppelbindungen enthalten.

9. Von den 19 isomeren Hexahydronaphthalinen sind nunmehr drei bekannt und in reiner Form dargestellt:

$\Delta^{9,10}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalin [1]: 

$\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin [1]:

$\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin :

10. Die bisher in der Literatur vertretene Theorie, die Pyrolyse von Acetaten sei eine cis-Eliminierung und verlaufe ohne Umlagerung [31], läßt sich auf Diacetate von Cyclohexanderivaten nicht ohne weiteres übertragen, da weder das bei der Tosylatsolvolyse des Diols IV entstehende $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin noch $\Delta^{1,2}$ $\Delta^{3,4}$-Hexalin gefaßt werden konnte.

Aus allen untersuchten 1,4-Diacetaten kann sich, wie in Abschn. IV erläutert, das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{3,4}$-Hexalin bilden, wobei es gleichgültig ist, ob die Abspaltung beider Esterreste gleichzeitig oder nacheinander erfolgt. In diesem Falle wäre die Forderung einer reinen cis-Abspaltung erfüllt, da in allen Estern, sofern sie aus der Sesselform heraus reagieren, ein tertiäres Wasserstoffatom an C_9 oder C_{10} in cis-Stellung zum OH steht. Dieses nicht konjugierte System hat dann die Möglichkeit sich zu isomerisieren, wobei das $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin mit einer ditertiären Doppelbindung offenbar die stabilste Form darstellt (vgl. Formelübersicht 10 in Abschn. IV). Als

Folgereaktionen der cis-Eliminierung treten somit Umlagerungen auf.

Diese Formulierung läßt sich jedoch nicht mit der Tatsache in Einklang bringen, daß die Pyrolyse der 2,3-Diacetate ebenfalls überwiegend zum $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin führt und daß auch das $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin nachgewiesen werden kann, da hier eine cis-Abspaltung für beide Esterreste nach C_1 bzw. C_4 möglich ist. Es muß also bei der Pyrolyse der 1,4- wie auch der 2,3-Diacetate ein gemeinsamer Zwischenzustand durchlaufen werden. Ein solcher Zwischenzustand läßt sich formulieren, wenn man annimmt, daß die Acetatreste nicht gleichzeitig, sondern nacheinander abgespalten werden, daß bereits bei der Ablösung des ersten Substituenten ein Carbeniumkation auftritt und die Abspaltung somit nicht homolytisch verläuft, wie bisher in der Literatur angenommen. Als gemeinsamer Zwischenzustand wäre dann die Form aufzufassen, die die positive Ladung am C_9 trägt (vgl. Formelübersicht 19). Dieses Carbeniumkation kann sich auch in der Weise stabilisieren, daß an C_1 oder C_8 Protonen abgespalten werden, wodurch erklärlich wird, daß Nebenprodukte auftreten (vgl. Formelübersicht 19) und daß die Konfiguration der Ester keinen Einfluß auf die Richtung der Abspaltung hat.

Daß ein solcher Mechanismus vorliegen kann, zeigt das Beispiel der Wasserabspaltung aus den ß-Decalolen, die überwiegend $\Delta^{9,10}$- neben etwas $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{1,2}$-Octalin liefert, wenn sie in saurem Medium vorgenommen wird [49].

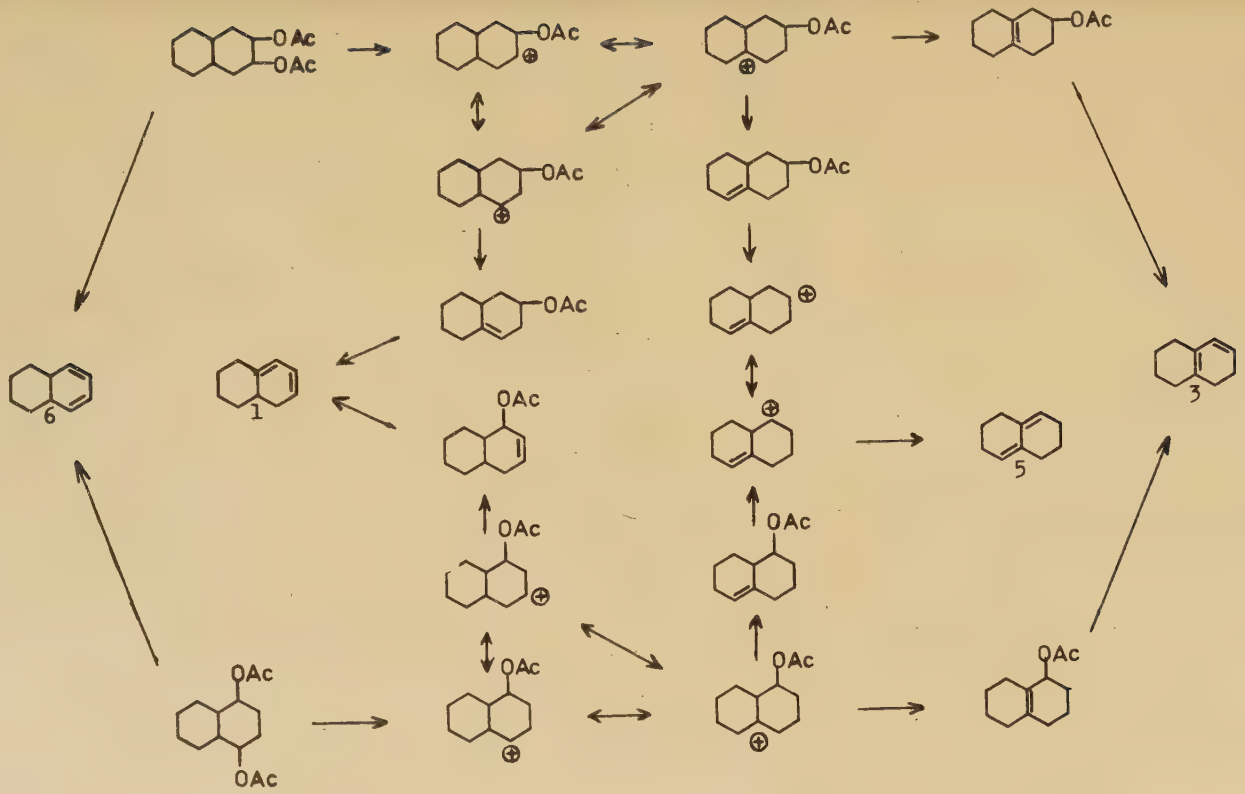
Linstead und Burnop [6] hatten für ihren Kohlenwasserstoff, den sie durch saure Wasserabspaltung aus Δ^{2}-Octalol-1 erhalten hatten, die Struktur eines $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalins angenommen. Nach dem oben formulierten Mechanismus ist seine Entstehung möglich, Isomerisierung zum $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin jedoch nicht ausgeschlossen.

---

49) W. Hückel, Liebigs Ann.Chem. 474, 129 [1929].

Die Wasserabspaltung aus $\Delta^{1,9}$-Octalol-10 mit sauren Mitteln, die S. Dev [7] vornahm, muß über ein Carbeniumion mit positiver Ladung am tertiären C_{10} verlaufen und führt wohl deshalb mit Sicherheit zum $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin und nicht, wie S. Dev annahm, zum $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin. Hierfür spricht auch das Maximum im UV-Spektrum bei 242 mμ, das für heteroanulare Diene charakteristisch ist. Daß S. Dev mit Maleinsäureanhydrid - in sehr geringer Ausbeute - ein Addukt bekam, dürfte daran liegen, daß auch etwas cis-konjugiertes Dien in seinem Kohlenwasserstoff enthalten war. Wahrscheinlich hatte er ein Gemisch mehrerer Hexaline in Händen.

Die hier diskutierten Versuchsergebnisse lassen noch eine Reihe von Fragen offen. Um den Verlauf der Pyrolyse von Estern der Decalindiole exakt zu klären, bedarf es noch einer Vielzahl grundlegender Untersuchungen an Diacetaten von Cyclohexanderivaten. Da die Rolle der Essigsäure, die während der Reaktion entsteht, nicht bekannt ist, müssen Versuche unternommen werden, Hexaline auf andere Weise darzustellen und dann in essigsaurer Lösung den Bedingungen der Pyrolyse zu unterwerfen, wie dies in einem Falle mit dem Produkt aus der Tosylatspaltung geschah. Möglicherweise führt die Pyrolyse der Methylcarbonate zum Ziel - das als Nebenprodukt auftretende Kohlendioxyd dürfte keine Umlagerungen bewirken. Darüberhinaus wäre wichtig, Zwischenprodukte zu isolieren, die noch einen Esterrest enthalten, die Lage der Doppelbindung zu bestimmen und die Substanz erneut zu pyrolysieren.



Formelübersicht 19

Experimenteller Teil

A. Decalindiole-1,4.

Vorbemerkung.

Alle Schmelzpunkte in dieser Arbeit wurden im Aluminium-Block bestimmt und sind nicht korrigiert. Bei der Uberprüfung einiger Schmelzpunkte mit Anschützthermometern im gleichen Block ergab sich keine Abweichung. Die Siedepunkte sind ebenfalls nicht korrigiert.

Die Ausführung der Verbrennungsanalysen übernahm das Mikroanalytische Laboratorium Dr. Ing. A. Schoeller in Kronach/Ofr.

I. Apparatives und Allgemeines zur Versuchstechnik.

1. Lösungsmittel:

Wenn nicht anders angegeben, ist unter Äthanol 99-proz. Äthanol und unter Petroläther die Fraktion vom Sdp. 50 - 70° zu verstehen.

2. Dien-Synthese:

Die Dien-Synthesen wurden im Dreihalskolben mit KPG-Rührwerk ausgeführt. Das Butadien wurde aus der Bombe in ein graduiertes Niveau-Gefäß gedrückt und von dort unter starkem Rühren in das Reaktionsgefäß eingeleitet, das vorher dreimal evakuiert und mit Butadien gespült worden war.

3. Chromatographie:

Bei allen chromatographischen Versuchen wurde Aluminiumoxyd / Merck, standardisiert nach Brockmann, verwendet; die Säulenabmessungen waren

für	100 g Al_2O_3	40 cm Länge	2 cm Durchm.
	500 g Al_2O_3	100 cm Länge	3 cm Durchm.
	1500 g Al_2O_3	220 cm Länge	4 cm Durchm.

Die Elutionsmittel sind bei den einzelnen Versuchen aufgeführt. In den meisten Fällen wurden Gemische aus Essigester und Petroläther verwendet. Der Essigester wurde vor Gebrauch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert, der Petroläther durch Destillation über Natrium gereinigt.

Mit einer Spindel wurde die Dichte einiger Gemische bestimmt und hieraus eine Eichkurve angefertigt (s.Tab.23).

Essigester : Petroläther			% Essigester	d
E	:	P		
1	:	4	20	0,715
1	:	3	25	0,73
1	:	2	33,3	0,745
1	:	1	50	0,785
1	:	0	100	0,9

Tabelle 23

Die destillativ zurückgewonnenen Lösungsmittelgemische wurden nach dem Trocknen über Calciumchlorid und erneuter Destillation mit Hilfe der Eichkurve wieder auf die gewünschte Dichte gebracht und erneut zur Chromatographie eingesetzt.

Die Substanzen wurden ohne Lösungsmittel auf die trockene Säule aufgebracht und sofort eluiert. Die isolierten Fraktionen wurden eingedampft, der Schmelzpunkt bestimmt, und gegebenenfalls aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert, das zum Eluieren diente.

Der Wechsel des Lösungsmittelverhältnisses erfolgte dann, wenn die anfallende Substanzmenge geringer wurde und wenn Änderungen der Schmelzpunkte auftraten.

In einigen Fällen wurden die Fraktionen mit einem auto-

matischen Probensammler abgenommen, der aus handelsüblichen Modellen für die eigenen Zwecke entwickelt wurde.

Das Lösungsmittel befindet sich in einem Vorratsgefäß (2-l-Kolben mit Schliff NS 29), das über einen Heber und einen Tropftrichter mit der Säule verbunden ist. Das aus der Säule austretende Eluat fließt zunächst in einen Siphon (10 ccm oder 20 ccm), der beim Auslaufen über eine Photozelle ein Relais betätigt, das dann mit entsprechender Verzögerung, die der Auslaufzeit entspricht, einen Elektromotor einschaltet, der den Sammelbehälter weiterbewegt. Das von der Photozelle gesteuerte Relais ist mit einem zweiten Relais gekoppelt, das die von der Zelle gegebenen Impulse wählbar bis zu zwölfmal speichern kann, bevor der Motor in Gang gesetzt wird. So kann die abzunehmende Fraktion auf ein Vielfaches von 10 ccm (bzw. 20 ccm) gebracht werden. Der Weitertransport kann außerdem in regelbaren Abständen über eine Zeituhr gesteuert werden, der Siphon wird hierzu entfernt und die Photozelle bleibt ausgeschaltet.

Der Sammler selbst ist eine Trommel, in der 90 Reagensgläser von je 120 ccm Fassungsvermögen schneckenförmig angeordnet sind. Über ein Hebelsystem wird die Bewegung der Trommel auf die Achse übertragen, an der Säule, Siphon und Photozelle befestigt sind, sodaß die Auslauföffnung immer über der Schnecke geführt wird.

4. Gaschromatographie.

Zur Gaschromatographie vgl. Abschnitt VII, 5.

5. Infrarot-Spektren.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Beckman-Spektralphotometer Modell IR 4 mit NaCl-Prisma.

II. Herstellung der Katalysatoren.

1. Platinmohr [50].

2,3 g Platin wurden in Königswasser gelöst, eingedampft und mehrmals mit Salzsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit 40 ccm 35-proz. Formalinlösung versetzt und auf -5° gekühlt. Nach langsamem Zutropfen von 40 ccm 50-proz. Kalilauge wurde kurz auf 55 - 60° erhitzt, über Nacht stehen gelassen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

2. Platindioxyd I [51].

5 g Platin wurden in Königswasser gelöst, in einer Porzellanschale eingedampft und mehrmals mit Salzsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde mit 100 g Natriumnitrat verrührt, zum Schmelzen gebracht und die Schmelze unter Umrühren solange weitererhitzt, bis sich Stickoxyde entwickelten. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser ausgelaugt, abgesaugt und mit Wasser nitratfrei gewaschen.

3. Platindioxyd II.

Der Katalysator wurde von der Firma Heraeus bezogen.

4. Raney-Nickel I [52].

250 g Nickel-Aluminium-Legierung wurden in kleinen Portionen in 1000 ccm einer eisgekühlten, 25-proz. Natronlauge eingetragen. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde auf 90 - 100° erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung nachließ, dekantiert und die Operation noch zweimal mit je 1000 ccm

---

50) R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz, Ber.dtsch.chem. Ges. 54, 121 [1921].
51) V. Voorhees und R. Adams, J.Amer.chem.Soc. 44, 1397[1922]
52) R. Paul und G. Hilly, Bl.(5) 3, 2330 [1936].

frischer Natronlauge wiederholt. Anschließend wurde alkalifrei gewaschen und der Katalysator unter Alkohol aufbewahrt.

5. Raney-Nickel II.

Der Katalysator wurde fertig von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (BASF) Ludwigshafen bezogen.

6. Palladium auf Calciumcarbonat [53].

50 g Calciumcarbonat, aus Calciumchlorid und Natriumcarbonat heiß gefällt und ausgewaschen, wurden in Wasser suspendiert und eine Lösung von 1 g Palladiumchlorid in Wasser zugegeben. Dann wurde auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich alles Palladium als Hydroxyd niedergeschlagen hatte, abgesaugt und halogenfrei gewaschen.

53) M. Busch und H. Stöve, Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1064 [1916].

III. Darstellung der Ausgangsstoffe.

1. Naphthochinon-1,4.

a) durch Chromsäureoxydation von Naphthalin [54]:

300 g Chromtrioxyd wurden in 655 ccm 80-proz. Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 75 g Naphthalin in 750 ccm Eisessig versetzt, wobei die Temperatur zwischen 10 und 20° gehalten wurde. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 6,5 l Wasser verdünnt, das ausgefallene Chinon abgesaugt und mit Wasserdampf destilliert. Ausbeute 5 - 15 %, Schmp. 125 - 126°.

b) aus Naphthol-1 über Aminonaphthol-1,4 [55]:

Das Naphthol wurde mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt (alkalisch) und der gebildete Farbstoff bei 45 - 50° mit Natriumditionit reduziert. Das gebildete Aminonaphthol wurde in Form seines Hydrochlorids mit Kaliumdichromat bei 30° zum Naphthochinon oxydiert. Die Reinigung erfolgte wieder durch Wasserdampfdestillation, Ausbeute etwa 50 % der Theorie.

2. 1,4-Dihydroxynaphthalin [56]:

100 g Naphthochinon-1,4 wurden mit 150 g Zinn-(II)-chlorid in 600 ccm konz. Salzsäure und 1500 ccm Wasser verrieben. Der entstandene farblose Brei wurde mit Wasser auf 6000 ccm verdünnt, zum Sieden gebracht und siedend filtriert. Beim Abkühlen kristallisierte die Dihydroxyverbindung aus. Ausbeute fast quantitativ, Schmp. 173°.

---

54) C.E. Groves, Liebigs Ann.Chem. 167, 357 [1873].
55) Org.Synth.Coll.Vol. II, 39 und I, 383.
56) F. Russig, J.pr.Ch.[2] 62, 32 [1900].

IV. Versuche zur Hydrierung von Naphthochinon-1,4.

1. Hydrierung mit Platinmohr.

10 g Naphthochinon-1,4 wurden in 250 ccm Eisessig gelöst und mit 1 g Platinmohr bei Zimmertemperatur und Normaldruck in der Schüttelente hydriert. Je nach Beschaffenheit des Katalysators erfolgte die Aufnahme der für Tetralindiol berechneten Menge von 4,6 l Wasserstoff in 90 - 240 Stdn., dann kam die Reaktion zum Stillstand. Eine vollständige Hydrierung zum Decalindiol war auch nicht zu erwarten, nachdem die Hydrierung, die Skita bei 50° und 3atm mit kolloidalem Platin in Essigsäure durchgeführt hatte, ebenfalls nur zum ar-Tetralindiol führte [13].

Nach dem Absaugen vom Platin wurde die Essigsäure mit Wasserdampf abgetrieben, wobei stets eine geringe Menge eines farblosen Öls mit überging, was ebenfalls schon von Skita beobachtet worden war. Bei einem dieser Versuche wurden außerdem wenige farblose Nadeln im Wasserdampfdestillat gefunden (Schmp. 90 - 91°), die sich laut Mischschmelzpunkt als cis-cis-α-Decalol erwiesen.

Das nach der Wasserdampfdestillation im Rückstand verbliebene Rohprodukt wurde mit Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeuten an Tetralindiol betrugen 19 - 38 % der Theorie. Farblose Nadeln, Schmp. 178 - 180° (Lit.Schmp. 176 - 177° [13]).

2. Hydrierung mit Platindioxyd.

15 g Naphthochinon-1,4 in 200 ccm Eisessig nahmen mit 1,18 g Platindioxyd bei Zimmertemperatur in der Schüttelente die für Tetralindiol berechnete Menge von 6,9 l Wasserstoff bereits in 7 - 13 Stdn. auf. Auch hier blieb die Reaktion auf dieser Stufe stehen. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben und führte zu Ausbeuten von 77 - 90 %. Schmp. und Mischschmelzpunkt 178 - 180°.

Nach diesem Verfahren wurden in einer Reihe von Ansätzen insgesamt 300 g Naphthochinon zu ar-Tetralindiol-1,4 hydriert.

Tetralindioldiacetat:

72 g Tetralindiol wurden mit 150 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stdn. lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt [13]. Nach dem Abkühlen schieden sich weiße Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 188 - 189° schmolzen. Weiße Nadeln, 100 g = 92 % (Lit. Schmp. 186 - 187° [13]).

10 g des Diacetats wurden einige Minuten mit 25 ccm einer 10-proz. äthanolischen Kalilauge unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Diacetat ging dabei in Lösung, das Gemisch färbte sich dunkel. Nach dem Erkalten wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure (1:1) angesäuert. Der hierbei entstandene Kristallbrei wurde abgesaugt und mit Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 179,5 - 180°, Mischschmp. mit Tetralindiol ohne Depression.

3. Hydrierung mit Raney-Nickel unter Druck.

50 g Naphthochinon-1,4 wurden in 1000 ccm Äthanol mit 7 Teelöffeln Raney-Nickel I im Rührautoklaven bei 200 atm auf 80° erhitzt. Der Gesamtdruckabfall während 104 Stdn. nach mehrmaligem Aufpressen betrug 320 atm. Nach der Entfernung des Katalysators und des Lösungsmittels blieb ein dunkelviolettes Öl zurück, das bei der Destillation im Vakuum (15 mm) völlig verharzte und nur etwa 1 ccm eines stark ungesättigten gelben Öls lieferte (Sdp. 40°).

Diese Versuche machen deutlich, daß sich Naphthochinon-1,4 nicht direkt zu Decalindiol hydrieren läßt.

V. Versuche zur Hydrierung von ar-Tetralindiol-1,4.

1. Hydrierung mit Platindioxyd.

5 g Tetralindiol wurden mit 0,3 g Platindioxyd in 125 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 30 Stdn. war die berechnete Menge Wasserstoff (2,2 l) aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Neutralisieren mit verd. Kalilauge schied sich ein gelbes Öl ab, das in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert wurde. Sdp. 265 - 270° unter Zersetzung. Das Destillat erwies sich als stark ungesättigt und wurde nicht weiter untersucht.

2. Hydrierung im Autoklaven bei 100°.

32 g Tetralindiol in 1000 ccm Äthanol wurden mit 5 Teelöffeln Raney-Nickel I im Rührautoklaven bei 100° und 185 atm in 24 Stdn. hydriert. Nach dem Absaugen vom Katalysator lieferte die destillative Aufarbeitung den Ausgangsstoff zum größten Teil zurück, daneben ein stark ungesättigtes Öl und harzige Produkte.

VI. Versuche zur Hydrierung von ar-Tetralindiol-diacetat-1,4.

1. Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol:

5 g Diacetat wurden mit 0,47 g Platindioxyd in 125 ccm Äthanol bei Zimmertemperatur in der Schüttelente mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 48 Stdn. war noch keine Wasserstoffaufnahme bemerkbar, und der Versuch wurde abgebrochen.

2. Hydrierung mit Platindioxyd in Eisessig:

5 g Diacetat in 100 ccm Eisessig nahmen mit 0,58 g Platindioxyd bei Zimmertemperatur in der Schüttelente die berechnete Menge von 1,5 l Wasserstoff in 88 Stdn. auf. Nach der Entfernung des Katalysators wurde mit Kristallsoda neutralisiert und zweimal ausgeäthert. Der Auszug wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers blieb ein halbkristallisierter Rückstand, der beim Anreiben mit Wasser ein gelbes Öl und weiße Kristalle (2 g) lieferte, die abgesaugt wurden. Die Kristalle zeigten nach dem Umkristallisieren aus Essigester den Schmelzpunkt 188 - 190°. Mischschmp. mit dem Ausgangsprodukt ohne Depression.

Das Öl wurde aus der wäßrigen Phase ausgeäthert und destilliert. Sdp. 184°. Wahrscheinlich handelt es sich um Decalin, d.h. es hatte eine hydrierende Abspaltung von Essigsäure stattgefunden. Hierfür spricht auch der Wasserstoffverbrauch von 1,5 l. Setzt man die 2 g nicht umgesetztes Ausgangsprodukt in Rechnung, so ergeben sich für die restlichen 3 g Diacetat bei der Hydrierung zum Decalin unter Abspaltung von Essigsäure theoretisch 1,465 l Wasserstoff, was mit dem tatsächlichen Verbrauch sehr gut übereinstimmt.

3. Hydrierung im Autoklaven:

30 g Diacetat wurden in 1000 ccm Äthanol mit 5 Tee-

löffeln Raney-Nickel I im Rührautoklaven bei 160 atm auf 100° erhitzt. Nach 24 Stdn. war der Druck um 25 atm gefallen. Nach dem Erkalten fand sich das Ausgangsprodukt zum größten Teil als Bodensatz. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und in vier Fraktionen eingedampft. Aus jeder Fraktion fielen beim Erkalten weiße Kristalle aus (s.Tab. 24).

	Schmp.	Mischschmp. m. Edukt
Bodensatz	188 - 189°	keine Depression
Fraktion 1	188 - 190°	keine Depression
Fraktion 2	186 - 188°	keine Depression
Fraktion 3	182 - 185°	keine Depression
Fraktion 4	100 - 115°(wenig)	------

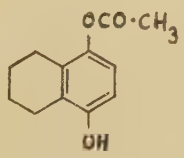
Tabelle 24

Fraktion 4 wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert und lieferte weiße Nadeln vom Schmp. 133,5 - 134,5°.

Analyse:

4,896 mg Subst.: 12,525 mg CO_2, 2,960 mg H_2O
gef. C 69,69 % H 6,77 %.

Die aus diesen Werten berechnete Summenformel ist $C_{12}H_{14}O_3$, es konnte sich also nicht um ein Decalindioldiacetat handeln ($C_{14}H_{22}O_3$). Als zugehörige Strukturformel wäre die eines Tetralindiol-monoacetats denkbar:



Nähere Untersuchungen konnten aus Substanzmangel nicht

durchgeführt werden. Zudem hatten die oben beschriebenen Versuche deutlich gemacht, daß sich das ar-Tetralindiol-diacetat-1,4 nicht ohne weiteres zum Decalindiol-diacetat hydrieren läßt.

VII. Darstellung der Decalindiole-1,4 aus ar-Tetralindiol-1,4 und 1,4-Dihydroxynaphthalin.

1. Hydrierung von ar-Tetralindiol-1,4 bei 150°.

Nachdem die Hydrierung im Autoklaven bei 100° nicht zum Ziele geführt hatte (vgl. Abschn.V, 2), wurde der Versuch bei 150° wiederholt:

62 g Tetralindiol in 1000 ccm Äthanol wurden mit 12 Teelöffeln Raney-Nickel I im Rührautoklaven bei 200 at. auf 150° erhitzt. Nach 20 Stdn. war die Reaktion mit einem Gesamtdruckabfall um 85 at. beendet. Die übliche Aufarbeitung ergab ein dunkles Öl, dessen Reinigung nach zwei verschiedenen Verfahren erfolgte:

a) durch Destillation:

Die Destillation im Vakuum lieferte neben einem geringen Vorlauf (gelbes Öl) und minimalem Rückstand die Hauptfraktion bei 180 - 190°/14 mm, ein zähes, farbloses Öl, das beim Erkalten glasartig erstarrte (Schmp. unscharf zwischen 80 und 120°) und durch Anreiben mit Essigester zur Kristallisation gebracht werden konnte. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester führte zum rac. cis-Diol VI, Schmp. 155,5 - 156,5°.

b) durch Kristallisation:

Das Rohprodukt wurde mit kaltem Essigester verrührt, wobei eine klare, braune Lösung entstand, aus der sich nach kurzer Zeit weiße Kristalle ausschieden. Mehrmalige Umkristallisation aus Essigester lieferte ebenfalls das rac. cis-Diol VI, Schmp. und Mischschmp. 155,5 - 156,5°.

2. Hydrierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin.

38 g 1,4-Dihydroxynaphthalin wurden mit 4 Teelöffeln Raney-Nickel I in 1000 ccm Äthanol bei 150° und 200 at. im

Rührautoklaven hydriert. Nach 22 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme mit einem Gesamtdruckabfall von 90 at beendet. Die übliche Aufarbeitung führte zu einem braunen Öl, das mit Essigester nach kurzer Zeit kristallisierte. Schmp. 142 - 146°. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester brachte wieder das rac. cis-Diol VI, Schmp. und Mischschmp. 155,5 - 156,5°.

Damit war erstmalig ein Decalin-diol-1,4 dargestellt worden. Die Beschreibung der weiteren Reinigung, der Derivate und Angaben über die Analysen folgen in Absatz 4).

3. Aufarbeitung der Diolgemische aus den Hydrierungen nach 1) und 2).

Die vereinigten Mutterlaugen aus den Kristallisationsversuchen nach 1 und 2 lieferten beim fraktionierten Eindampfen und Stehen im Eisschrank im Laufe mehrerer Monate Gemische wechselnder Schmelzpunkte neben öligen Anteilen, die sich durch fraktionierte Kristallisation nicht weiter trennen ließen:

Schmp. 123 - 135°
Schmp. 90 - 123°
Schmp. 116 - 127°
Schmp. 120 - 128°
Schmp. 141 - 146,5°

Daraufhin wurden Versuche unternommen, die Gemische durch Chromatographie an Aluminiumoxyd oder über Derivate zu trennen:

a) Diolgemisch Schmp. 123 - 135°.

1 g Substanz wurde an 100 g Aluminiumoxyd chromatographiert, als Elutionsmittel diente Chloroform. Die Ergebnisse sind in Tab. 25 zusammengefaßt:

Fraktion	ccm	Schmp.	Schmp. (umkrist.)	Diol
1 - 2	300	-	-	
3	50	153 - 155°	157 - 158°	III
4 - 12	200	131 - 140°(0,7g)	-	
13	20	147 - 148,5°	-	
14 - 15	40	152 - 154°	155,5- 156,5°	VI
16	20	149 - 150°	-	
17 - 21	300	-	-	
22	50	158 - 160°	-	
23 - 25	200	160 - 162°	166 - 167°	II
26 - 30	300	154 - 156°	-	
31 - 35	500	halbfest		

Tabelle 25

Die Hauptmenge von 0,7 g blieb ungetrennt, weshalb weitere Versuche zur Chromatographie mit Chloroform nicht unternommen wurden. Immerhin konnten neben dem bereits bekannten Diol VI zwei neue Diole in geringer Menge rein erhalten werden, und zwar trans-Diol II und trans-Diol III.

Bessere Ergebnisse waren mit der fraktionierten Kristallisation des benzoylierten Gemisches zu erzielen:

Benzoylierung der Mischfraktionen 4 - 12:

0,7 g Diolgemisch (Schmp. 131 - 140°), in 8 g trockenem Pyridin gelöst, wurden unter Kühlung mit 1,5 g Benzoylchlorid in kleinen Anteilen versetzt. Die Mischung erwärmte sich etwas und färbte sich rötlich, weiße Kristalle schieden sich aus. Nach 24 Stdn. Stehen bei Zimmertemperatur wurde noch 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Das ausgefallene Benzoat wurde in Äther aufgenommen, der Auszug der Reihe nach mit verd. Schwefelsäure, Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschen, über

Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand war kristallin (1,5 g = 100 %), Schmp. 120 - 165°. Umkristallisieren aus Petroläther führte zum Schmp. 180 - 187°, dann 191 - 192,5° und 193,5 - 194,5°. Aus Äthanol schließlich kristallisierten weiße Nadeln vom Schmp. 197 - 198°. Dieses Benzoat war laut Mischschmelzpunkt mit dem Benzoat des trans-Diols III identisch.

Die Mutterlaugen wurden vereinigt und fraktioniert eingedampft, wobei Gemische vom Schmp. 148 - 162°, 121 - 133°, 119 - 122°, 120 - 125° und 118 - 119° ausfielen. Das letztgenannte Benzoat (Schmp. 118 - 119°) änderte beim Umkristallisieren aus Äthanol seinen Schmelzpunkt nicht mehr, laut Mischschmelzpunkt war es identisch mit dem Benzoat des rac. cis-Diols VI.

b) Diolgemisch Schmp. 123 - 135°.

In der Absicht, andere Lösungsmittelsysteme für die Chromatographie der Diole zu finden, wurde die unter a) beschriebene Trennung wiederholt, wobei ein Gemisch aus Essigester und Petroläther als Elutionsmittel diente. Auf 100 g Aluminiumoxyd wurde wieder 1 g Substanz aufgegeben, die Ergebnisse finden sich in Tabelle 26 (E : P = Verhältnis Essigester : Petroläther):

Fraktion	ccm	E : P	Schmp.	Schmp.(umkrist.)	Diol
1 - 7	700	1 : 2	-	-	
8	100	1 : 1	149,5-152°	157 -158°	III
9	50	1 : 1	135 -139°	-	
10	50	1 : 1	145,5-147,5°	-	
11 - 13	150	1 : 1	154 -155°	155,5-156,5°	VI
14	100	1 : 1	135 -142°	-	
15 - 21	700	2 : 1	164 -166°	166 -167°	II
22 - 23	200	2 : 1	-	-	
24 - 25	200	1 : 0	124 -126°	125 -126°	V

Tabelle 26

Auch bei dieser Trennung bestanden die Hauptfraktionen wieder aus Gemischen. Dies lag daran, daß der Essigestergehalt im Elutionsmittel zu hoch war, wie in späteren Versuchen deutlich wurde. Immerhin brachten die Fraktionen 24 und 25 einen Hinweis - die isolierte Substanzmenge war nur sehr gering -, daß im Gemisch noch ein viertes Diol enthalten war.

c) Diolgemisch Schmp. 90 - 123°.

2 g Substanz wurden mit Essigester/Petroläther an 110 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Als erste Fraktion wurden 1000 ccm abgenommen und alle weiteren Fraktionen zu je 20 ccm mit einem automatischen Probensammler aufgefangen. Als Elutionsmittel dienten der Reihe nach Gemische aus Essigester und Petroläther 1 : 4, 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1 und schließlich reiner Essigester. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 zusammengefaßt:

Fraktion	ccm	mg Subst.	Schmp.	Schmp. (umkrist.)	Diol
1 - 50	2000	-	-	-	
51 - 59	180	148,6	159 - 160°	159 -160°	III
60 - 74	300	352	138 - 142°	-	
75 - 96	440	352,2	153 - 154,5°	155,5-156,5°	VI
97 - 115	380	119,2	132 - 145°	-	
116 - 152	740	278,5	164 - 166°	166 -167°	II
153 - 162	200	114,4	112 - 130°	-	
163 - 215	1060	616,7	123 - 126°	126 -127°	V

Tabelle 27

Mit diesem Versuch war erstmalig eine befriedigende Trennung des Hydrierungsprodukts von ar-Tetralindiol und 1,4-Dihydroxynaphthalin im präparativen Maßstab erreicht worden. Über die weitere Reinigung der vier isolierten Diole,

ihre Charakterisierung und die Analysendaten vgl. Absatz 4).

d) Diolgemische Schmp. 116 - 127°, 120 - 128° und ölige Anteile aus den Mutterlaugen:

18 g Substanz wurden in einer Säule von 100 ccm Länge und 3 cm Durchmesser an 550 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Als Vorlage diente ein Rundkolben mit 1000 ccm Inhalt, sodaß größere Fraktionen abgenommen werden konnten. Um eine nachträgliche Vermischung der anfallenden Reinfraktionen zu verhindern, wurden nach jeweils 250 ccm Durchsatz über einen Dreiweghahn Proben abgenommen und deren Schmelzpunkte bestimmt, sodaß bei Bedarf die Vorlage sofort gewechselt werden konnte. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 28:

Fraktion	ccm	mg Subst.	Schmp.	Schmp. (umkrist.)	Diol
1 - 2	2000	-	-	-	
3	1000	1000	138 - 144°	144 - 147°	I
4 - 6	3000	4100	89 - 94°	93 - 94°	IV
7	500	1500	157 - 158°	157 - 158°	III
8	1000	1000	149 - 153°	155 - 156°	VI
9 - 10	2000	1400	160 - 164°	166 - 167°	II
11 - 15	5000	3050	121 - 125°	126 - 127°	V

Tabelle 28

Diese Trennung führte also in einem Zuge zu allen sechs möglichen stereoisomeren Decalindiolen-1,4 und erbrachte den Beweis dafür, daß bei der Hydrierung von ar-Tetralindiol-1,4 und 1,4-Dihydroxynaphthalin im Autoklaven tatsächlich alle sechs Diole entstehen und sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd trennen lassen.

e) Diolgemisch Schmp. 141 - 146,5°.

Die Chromatographie von 1,5 g Substanz an 100 g Aluminiumoxyd mittels eines automatischen Fraktionssammlers nach dem unter c) beschriebenen Verfahren hatte das in Tabelle 29 zusammengefaßte Ergebnis (Proben je 20 ccm):

Fraktion	mg Subst.	Schmp.	Schmp. (umkrist.)	Diol
1 - 99	-	-	-	
100 - 120	150	159 - 160°	159 -160°	III
121 - 174	600	138 - 142°	-	
175 - 241	300	151 - 154,5°	155,5-156,5°	VI
242 - 279	200	128 - 155°	-	
280 - 306	250	165 - 166,5°	166 -167°	II

Tabelle 29

Der hohe Anteil an Mischfraktionen bei den oben beschriebenen chromatographischen Versuchen an 100 g Aluminiumoxyd liegt wohl daran, daß die Säulenlänge von 40 cm nicht ausreicht.

4. Reinigung der Decalindiole-1,4, Derivate und Analysen.

a) trans-Diol I, Schmp. 145,5 - 146,5°.

Zur Reinigung wurde 1 g des Diols (Schmp. 141 - 146,5°) an 110 g Aluminiumoxyd chromatographiert (Essigester : Petroläther = 1 : 5) und mit dem automatischen Probensammler 100 Fraktionen zu je 20 ccm abgenommen. Die Spitzenfraktionen hatten den Schmp. 144 - 147°, zweimaliges Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch führte zum Schmp. 145,5 - 146,5°.

Analyse:

4,989 mg Subst.:	12,875 mg CO_2	4,680 H_2O
$C_{10}H_{18}O_2$ (170,2)	ber. C 70,54 %	H 10,66 %
	gef. C 70,45 %	H 10,50 %

Diacetat:

1 g Diol wurde mit 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 2 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (Ölbad 165°) und das nach dem Erkalten feste Produkt in Äther aufgenommen. Der Auszug wurde mit Sodalösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgezogen. Die Ausbeute an kristallinem Rückstand betrug 1,5 g = 100 % der Theorie. Umkristallisieren aus Methanol führte zum Schmp. 114-115°.

Analyse:

4,942 mg Subst.:	12,040 mg CO_2	3,820 mg H_2O
$C_{14}H_{22}O_4$ (254,3)	ber. C 66,11 %	H 8,72 %
	gef. C 66,52 %	H 8,65 %

Dibenzoat:

1 g Diol, in 10 g trockenem Pyridin gelöst, wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit 2 g Benzoylchlorid versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde wie üblich mit verd. Schwefelsäure und Eis aufgearbeitet und das Benzoat durch Ausschütteln mit Äther isoliert. 2,2 g = 100 % der Theorie, Schmp. 136 - 143°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol führte zum Schmp. 144 - 145°, der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte. Mischschmelzpunkt mit dem Diol 120 - 142°.

Analyse:

4,909 mg Subst.:	13,700 mg CO_2	3,070 mg H_2O
$C_{24}H_{26}O_4$ (378,5)	ber. C 76,16	H 6,93
	gef. C 76,16	H 7,00

b) trans-Diol II, Schmp. 166 - 167°.

Zur Reinigung wurden 2 g des Diols mit Essigester an 110 g Aluminiumoxyd chromatographiert, der Schmelzpunkt änderte sich hierbei nicht mehr. Farblose Nadeln.

Analyse:

5,010 mg Subst.:	13,000 mg CO_2	4,780 mg H_2O
$C_{10}H_{18}O_2$ (170,2)	ber. C 70,54	H 10,66
	gef. C 70,78	H 10,68

Diacetat:

0,5 g Diol wurden mit 1 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stdn. im Ölbad auf 160 - 170° unter Rückfluß erhitzt. Die übliche Aufarbeitung durch Ausschütteln mit Äther führte in quantitativer Ausbeute (0,7 g) zu einem farblosen Öl, das nach einiger Zeit erstarrte. Schmp. 92 - 94°, nach dem Umkristallisieren aus wenig Äthanol Schmp. 93 - 94°, farblose Kristalle.

Analyse:

5,190 mg Subst.:	12,595 mg CO_2	4,040 mg H_2O
$C_{14}H_{22}O_4$ (254,3)	ber. C 66,11	H 8,72
	gef. C 66,21	H 8,71

Dibenzoat:

0,5 g Diol, in 5 g trockenem Pyridin gelöst, wurden unter Eiskühlung mit 1 g Benzoylchlorid umgesetzt und am nächsten Tage wie beschrieben aufgearbeitet. Das Benzoat

kam aus dem Ätherauszug ölig und kristallisierte nach Zugabe von etwas Äthanol im Eisschrank. Schmp. 99 - 102°, nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 101 - 102°, Ausbeute an Rohprodukt quantitativ (1 g).

Analyse:

4,842 mg Subst.:	13,480 mg CO_2	2,900 mg H_2O
$C_{24}H_{26}O_4$ (378,5)	ber. C 76,16	H 6,93
	gef. C 76,00	H 6,70

c) trans-Diol III, Schmp. 159 - 160°.

2 g Diol (Schmp. 157 - 158°) wurden mit Essigester / Petroläther = 1 : 4 an 100 g Aluminiumoxyd chromatographiert. 361 Fraktionen zu je 20 ccm Schmp. 158 - 160°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester Schmp. 159 - 160°, farblose Nadeln.

Analyse:

5,500 mg Subst.:	14,250 mg CO_2	5,170 mg H_2O
$C_{10}H_{18}O_2$ (170,2)	ber. C 70,54	H 10,66
	gef. C 70,68	H 10,52

Diacetat:

1 g des Diols wurde wie beschrieben bei 160 - 170° mit Essigsäureanhydrid behandelt. Nach dem Abkühlen schieden sich weiße Kristalle aus, die in ätherischer Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 1,5 g = 100 %. Aus Äthanol kristallisierte das Acetat in feinen farblosen Nadeln, Schmp. 116 - 117°. Dieses Diacetat ist nicht mit dem Diacetat des Diols I (Schmp. 114 - 115°) identisch, wie die Bestimmung des Mischschmelzpunktes zeigte.

Analyse:

4,744 mg Subst.:	11,540 mg CO_2	3,690 mg H_2O
$C_{14}H_{22}O_4$ (254,3)	ber. C 66,11	H 8,72
	gef. C 66,36	H 8,70

Dibenzoat:

0,5 g Diol wurden in der beschriebenen Weise mit 1 g Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht und lieferten 1,5 g (68 %) Dibenzoat Schmp. 183 - 187°. Aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 198,5 - 199°. Dieses Benzoat ist identisch mit dem auf Seite 128 beschriebenen, das durch fraktionierte Kristallisation aus dem Gemisch erhalten worden war. Damit war der Beweis erbracht, daß dort ursprünglich das Diol III vorgelegen haben muß.

Analyse:

5,208 mg Subst.:	14,580 mg CO_2	3,210 mg H_2O
$C_{24}H_{26}O_4$ (378,5)	ber. C 76,16	H 6,93
	gef. C 76,40	H 6,90

d) meso-cis-Diol IV, Schmp. 93 - 94°.

Dieses Diol wurde zur Reinigung nur mehrmals aus einem Gemisch aus Essigester und Petroläther im Verhältnis 1 : 1 umkristallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht änderte.

Analyse:

4,862 mg Subst.:	12,590 mg CO_2	4,640 mg H_2O
$C_{10}H_{18}O_2$ (170,2)	ber. C 70,54	H 10,66
	gef. C 70,67	H 10,68

Diacetat:

2,5 g des Diols lieferten mit 6 ccm Essigsäureanhydrid nach vierstündigem Erhitzen auf 160 - 170° in quantitativer Ausbeute (3,7 g) ein öliges Produkt, das aus Athanol bei

-20° in farblosen Nadeln kristallisierte. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol 73 - 73,5°.

Analyse:

5,260 mg Subst.:	12,835 mg CO_2	4,060 mg H_2O
$C_{14}H_{22}O_4$ (254,3)	ber. C 66,11	H 8,72
	gef. C 66,58	H 8,64

Dibenzoat:

Die Benzoylierung von 0,5 g Diol in 5 g trockenem Pyridin mit 1 g Benzoylchlorid führte zu 1 g Dibenzoat (100 %), das zunächst ölig anfiel, aber beim Anreiben mit Petroläther kristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 151 - 152°, farblose Kristalle.

Analyse:

5,020 mg Subst.:	14,030 mg CO_2	3,090 mg H_2O
$C_{24}H_{26}O_4$ (378,5)	ber. C 76,16	H 6,93
	gef. C 76,26	H 6,89

e) meso-cis-Diol V, Schmp. 127 - 128°.

Zur weiteren Reinigung wurde das Diol (Schmp. 126 - 127°) mehrmals aus Essigester umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 127 - 128°.

Analyse:

4,243 mg Subst.:	10,975 mg CO_2	3,970 mg H_2O
$C_{10}H_{18}O_2$ (170,2)	ber. C 70,54	H 10,66
	gef. C 70,61	H 10,47

Diacetat:

1 g Diol wurde in 10 g trockenem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 1 ccm Acetylchlorid versetzt. Am nächsten Tage wurde mit verdünnter Schwefelsäure

und Eis aufgearbeitet, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure, Wasser, Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Da das Acetat nach dem Abziehen des Äthers wieder ölig anfiel und auch im Eisschrank weder mit Petroläther noch mit Alkohol kristallisierte, wurde es zur Reinigung im Vakuum destilliert. Sdp.$_{12}$ 170° ohne Vorlauf, Rückstand gering. Die Ausbeute betrug 1,5 g = 100 %.

In einem zweiten Ansatz wurde 1 g Diol mit 0,5 g Natriumacetat und 2 ccm Essigsäureanhydrid umgesetzt und das auch hierbei entstandene Öl (1,5 g) mit etwas Methanol bei -50° aufbewahrt. Nach etwa 6 Monaten hatten sich Kristalle ausgeschieden. Schmp. 48 - 51,5°, nach dem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 51 - 52°. Mit diesem Acetat angeimpft, kristallisierte das bei Zimmertemperatur ölig gebliebene Produkt aus der Acetylierung mit Acetylchlorid ziemlich rasch.

Analyse:

4,284 mg Subst.:	10,360 mg CO_2	3,330 mg H_2O
$C_{14}H_{22}O_4$ (254,3)	ber. C 66,11	H 8,72
	gef. C 66,00	H 8,70

Dibenzoat:

Die Benzoylierung von 0,5 g Diol in 5 g Pyridin mit 1 g Benzoylchlorid nach der üblichen Methode ergab ein Öl, das selbst mit Alkohol und Petroläther im Eisschrank nur zögernd kristallisierte. Schmp. 78 - 88°. Umkristallisieren aus Petroläther führte schließlich zum Schmelzpunkt 104 - 105°. Wie die Verbrennungsanalyse ergab, handelt es sich jedoch nicht um das Di-, sondern um das Monobenzoat:

Analyse:

5,120 mg Subst.:	14,010 mg CO_2	3,590 mg H_2O

$C_{24}H_{26}O_4$ (378,5)	ber. C 76,16	H 6,93	Dibenzoat
	gef. C 74,65	H 7,85	
$C_{17}H_{22}O_3$ (274,4)	ber. C 74,42	H 8,08	Mono-benzoat

Die Annahme, daß es sich um ein Monobenzoat handelt, wurde durch das IR-Spektrum gestützt (Abb. 40), in dem sowohl die Esterbande bei 7,8 μ und eine Carbonylbande bei 5,9 μ, als auch eine starke OH-Bande bei 2,8 μ erscheinen:

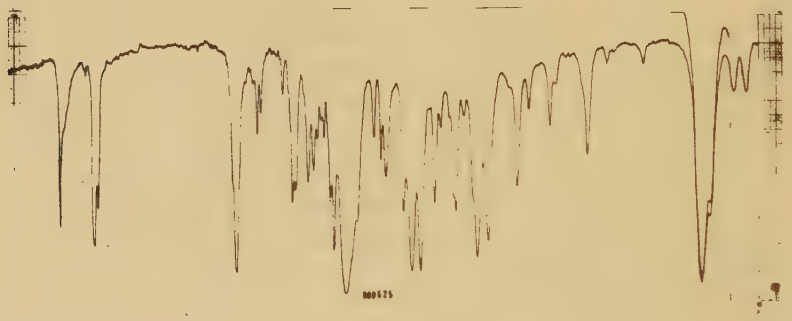


Abb. 40

Monobenzoat des meso-cis-Diols V

Aus den vereinigten und auf etwa ein Drittel ihres Volumens eingedampften Mutterlaugen schieden sich im Laufe mehrerer Wochen große Kristalle neben feinen Nadeln ab. Die Kristalle wurden durch vorsichtiges Abspülen mit Petroläther von anhaftenden Nadeln befreit und nochmals aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 102 - 104°. Mischschmelzpunkt mit dem Monobenzoat 85 - 95°, die beiden Produkte sind also nicht identisch. Im IR-Spektrum (Abb. 41) war die OH-Bande bei 2,8 μ fast vollständig verschwunden, während die Esterbande bei 7,8 μ und die Carbonylbande bei 5,8 μ deutlich sichtbar blieben:

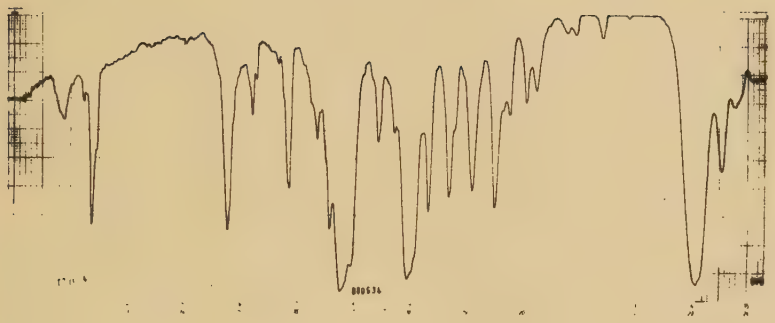


Abb. 41
Dibenzoat des meso-cis-Diols V

Die Annahme, es könnte sich um das gesuchte Dibenzoat handeln, wurde durch die Verbrennungsanalyse bestätigt:

5,034 mg Subst.:	14,050 mg CO_2	3,120 mg H_2O
$C_{24}H_{26}O_4$ (378,5)	ber. C 76,16	H 6,93
	gef. C 76,17	H 6,94

f) <u>rac. cis-Diol VI, Schmp. 156,5 - 157,5°.</u>

Dieses Diol (1 g, Schmp. 155,5 - 156,5°) wurde zur Reinigung an 100 g Aluminiumoxyd chromatographiert, als Elutionsmittel diente ein Gemisch aus Essigester und Petroläther im Verhältnis 1 : 1. Das Eluat wurde in 200 Fraktionen zu je 20 ccm aufgefangen, die Fraktionen mit gleichem Schmelzpunkt vereinigt und aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 156,5 - 157,5°. Dieses Diol ist nicht mit dem Diol III (Schmp. 159 - 160°) identisch (Mischschmelzpunkt 145°).

Analyse:

5,278 mg Subst.:	13,630 mg CO_2	4,990 mg H_2O
$C_{10}H_{18}O_2$ (170,2)	ber. C 70,54	H 10,66
	gef. C 70,45	H 10,58

Diacetat:

2g des Diols wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stdn. lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und das Rohprodukt nach zwei verschiedenen Methoden gereinigt:

Die Destillation bei 13 mm aus einem Ölbad von 220° lieferte neben Essigsäure und unverändertem Essigsäureanhydrid bei 176 - 177° ein farbloses Öl, das nach längerem Stehen kristallisierte. Schmp. 67 - 69°.

Beim zweiten Verfahren wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt. Es schied sich ein farbloses Öl aus, das nach längerem Stehen ebenfalls kristallisierte. Schmp. und Mischschmp. 67 - 69°.

Die vereinigten Ester wurden in wenig heißem Alkohol gelöst und in der Hitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten schieden sich feine, weiße Nadeln aus, die sich wie auch alle anderen Diacetate der Diole in Alkohol, Essigester und Petroläther leicht, in Wasser schwer lösen. Schmp. 69 - 70°.

Analyse:

4,892 mg Substanz:	11,820 mg CO_2	3,790 mg H_2O
$C_{14}H_{22}O_4$ (254,3)	ber. C 66,11	H 8,72
	gef. C 65,93	H 8,67

Dibenzoat:

Die Umsetzung von 1g Diol in 10 g Pyridin mit 2 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung führte in fast quantitativer Ausbeute (2 g) zu einem zähen Öl, das beim Anreiben mit Petroläther kristallisierte. Schmp. 117 - 119°, aus Äthanol Schmp. 118 - 119°. Ein mit dem auf Seite 128 beschriebenen Benzoat vom Schmp. 118 - 119°, das durch fraktionierte Kristallisation erhalten worden war, ausgeführter Misch-

schmelzpunkt blieb ohne Depression, womit die Identität des dort im Gemisch enthaltenen Diols gesichert war.

Analyse:

4,958 mg Subst.:	13,840 mg CO_2	3,100 mg H_2O
$C_{24}H_{26}O_4$ (378,5)	ber. C 76,16	H 6,93
	gef. C 76,17	H 7,00

5. Versuche zur Gaschromatographie der Decalindiole-1,4 und ihrer Diacetate.

Gearbeitet wurde mit dem Beckman-Fraktometer Modell GC-2 mit einer K-Säule aus Polyäthylenglycol vom mittleren Molekulargewicht 4000 (30 % auf Chromosorb R), Länge 4,2 m, innerer Durchmesser 4 mm. Die hohen Siedepunkte der Diole und ihrer Diacetate machten es erforderlich, die Leistungsfähigkeit des Geräts völlig auszuschöpfen. Die Temperatureinstellung war 220°, die Arbeitstemperatur konnte jedoch noch um 20 - 40° gesteigert werden. Als Trägergas diente Wasserstoff von 2,8 bzw. 3,5 at, die Anzeige wurde auf höchste Empfindlichkeit verstärkt. Die Substanzen wurden, wenn nicht anders angegeben, in gesättigt methanolischer Lösung aufgegeben (40 µl).

Die hohen Arbeitstemperaturen waren nicht immer genau reproduzierbar, weshalb die Retentionszeiten teilweise stark streuten. Durch Vergleichsanalysen mit Testgemischen bekannter Zusammensetzung war jedoch in jedem Falle eine sichere Identifizierung möglich. Der Übersichtlichkeit wegen werden im folgenden nur Standard-Zeiten angegeben und in den abgebildeten Gaschromatogrammen auf die Angabe von Retentionszeiten verzichtet. Die Diole werden ihrer zeitlichen Reihenfolge nach mit den Zahlen I - VI bezeichnet, die Retentionszeiten in allen Abbildungen verlaufen von rechts nach links steigend.

Um die Trennleistung des Geräts zu testen, wurde ein eingewogenes Gemisch aller sechs Diole aufgegeben. Die Trennung gelang befriedigend (s. Abb. 11), das Fraktogramm ließ sich planimetrisch gut auswerten, womit auch die quantitative Analyse von Diolgemischen möglich wurde. Zur Identifizierung der einzelnen Peaks wurden die sechs Diole einzeln aufgegeben. Die so ermittelte Reihenfolge, sowie die Daten der planimetrischen Auswertung des Fraktogramms sind in Tabelle 30 zusammengefaßt.

Diol	Schmp.	Ret.-Zeit (min.)	eingewogen		planimetriert
			mg	%	%
I	145,5 - 146,5°	113,5	66,5	13,3	12
II	166 - 167°	137,5	101	20,2	20
III	159 - 160°	147,5	83,75	16,75	17
IV	93 - 94°	163	89,25	17,85	17,5
V	127 - 128°	175	85,75	17,15	17
VI	156,5 - 157,5°	187	73,75	14,75	16,5

Tabelle 30

Die Analyse der einzelnen Diole ergab nur geringfügige Verunreinigungen, die in allen Fällen unter 0,5 % lagen. Somit sind die durch Säulenchromatographie und Kristallisation isolierten Diole als rein anzusprechen.

In diesem Zusammenhang wurde auch das Verhalten der Diacetate im Gaschromatographen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 a zusammengefaßt. Eine völlige Trennung eines Gemisches aller sechs Diacetate war jedoch nicht möglich, da die Retentionszeiten der Ester der Diole II, III, V und VI zu nahe beieinander liegen (s. Abb. 42).

Diol	Diacetat Schmp.	Ret.Zeit (min.)
I	114 - 115°	86
II	93 - 94°	113
III	116 - 117°	95
IV	73 - 73,5°	132
V	51 - 52°	105
VI	69 - 70°	119

Tabelle 30 a

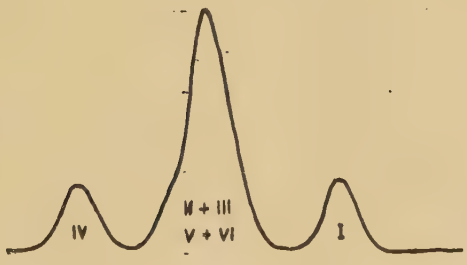


Abb. 42

6. Hydrierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin im Autoklaven und gaschromatographische Analyse des Reaktionsprodukts.

100 g 1,4-Dihydroxynaphthalin in 1000 ccm Äthanol wurden mit 8 Teelöffeln Raney-Nickel II (BASF) bei 150° und 200 at in 7 Stdn. hydriert. Der Gesamtdruckabfall betrug 185 at. Der Katalysator wurde in einer Zentrifuge abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Rohausbeute 75 %.

Im Gaschromatogramm (s. Abb. 43) erschienen außer den sechs Diolen 15 Peaks mit wesentlich kürzerer Retentionszeit,

die wohl verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Decalolen zuzuordnen sind, wodurch auch die zu hohe Wasserstoffaufnahme (ber. 110 at.) erklärt wäre. Die planimetrische Auswertung ohne Berücksichtigung der Nebenprodukte (Summe der Diole = 100) ergab einen Gehalt an

Diol	I	1 %
	II	10 %
	III	15 %
	IV	7,5 %
	V	28 %
	VI	38,5 %.

Der Anteil an cis-Decalindiolen ist mit 74 % sehr hoch, ein Ergebnis, das in Übereinstimmung mit den Beobachtungen steht, die allgemein bei der Hydrierung von Naphthalin zu Decalin oder von Naphtholen zu Decalolen gemacht wurden [57].

57) Diss. D. Maucher, Tübingen 1960, Seite 10.

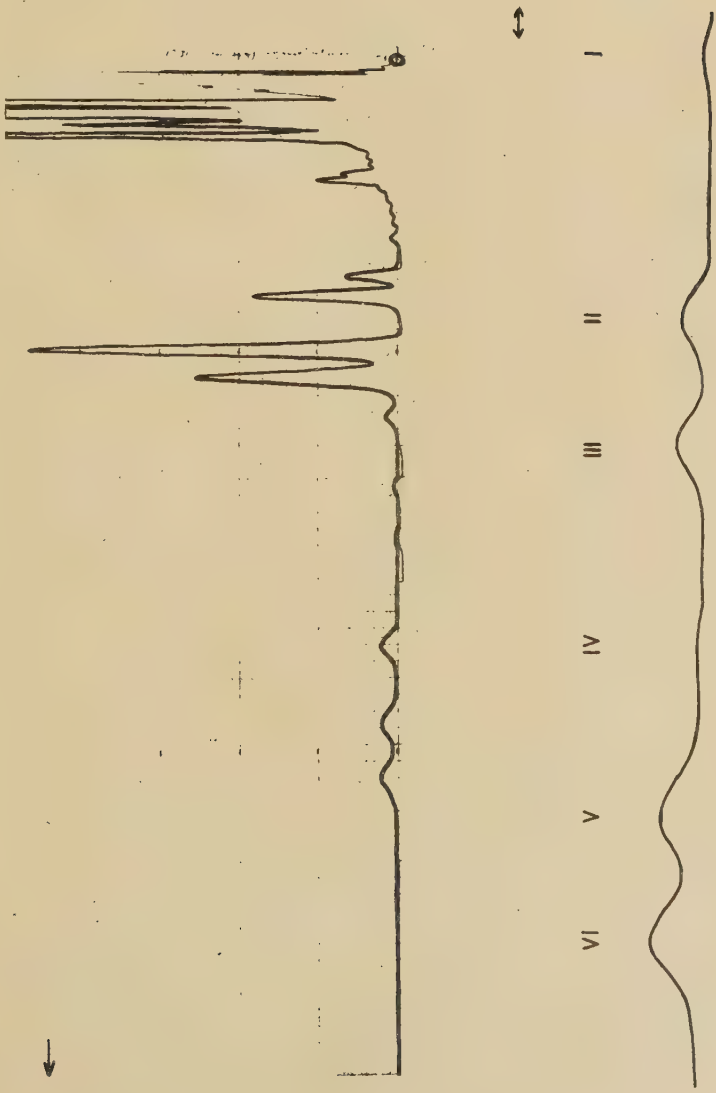


Abb. 43

VIII. Dien-Synthese.

1. Δ^2, Δ^6-cis-Hexahydronaphthalin-dion-1,4.

Nach dem Verfahren von K. Alder und G. Stein [15] wurden 50 g p-Benzochinon in einem Dreihalskolben mit mechanischem Rührer in 150 ccm Benzol suspendiert. Zur Entfernung der Luft wurde der Kolben dreimal evakuiert und mit Butadien gespült. Dann wurde Butadien unter starkem Rühren aus einem Niveaugefäß eingeleitet, wobei es nicht notwendig war, das Einleitungsrohr in die Flüssigkeit eintauchen zu lassen. Die Aufnahme ging anfangs sehr rasch vonstatten, das Reaktionsgemisch erwärmte sich hierbei etwas. Nach 3 - 4 Tagen war die Reaktion mit einem Verbrauch von etwa 30 l Butadien (ca. 18 l bleiben im Benzol gelöst) beendet. Das Lösungsmittel wurde zum größten Teil im Vakuum abdestilliert und das Diketon aus dem Rückstand mit Petroläther gefällt. Es bildete sich ein dicker Kristallbrei, der nach einigem Stehen im Eisschrank abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurde. Eine Probe wurde aus Petroläther (30 - 50°) umkristallisiert, Schmp. 56 - 57°. Zur Weiterverarbeitung wurde jedoch immer das Rohprodukt verwendet. Die Ausbeuten betrugen durchschnittlich 50 - 70 g = 70 - 94 % der Theorie.

2. Δ^6-cis-Octalin-dion-1,4.

Dieses Produkt wurde a) aus Δ^2, Δ^6-cis-Hexahydronaphthalin-dion-1,4 [15] und b) nach P.A. Robins und J. Walker [20] direkt aus p-Benzochinon dargestellt:

a) 25 g Δ^2, Δ^6-cis-Hexahydronaphthalin-dion-1,4 wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter starkem Rühren in eine Suspension von 30 g Zinkstaub in 50 ccm Wasser gegossen. Das Gemisch wurde heiß und entfärbte sich innerhalb weniger Minuten. Nach der Entfärbung wurde rasch durch einen Heißwassertrichter filtriert und das Filtrat im Eisschrank gekühlt. Der entstandene Kristallbrei wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und mehrmals aus

Petroläther umkristallisiert. Schmp. 106 - 107°.

b) In einem Dreihalskolben wurden 200 g p-Benzochinon in 1000 ccm Eisessig gelöst und wie oben beschrieben mit Butadien umgesetzt. Nach 4 - 5 Tagen wurden 300 g Zinkstaub [x] in kleinen Anteilen unter Außenkühlung mit fließendem Wasser langsam eingetragen (Innentemperatur 30 - 40°) und nach mehrstündigem Stehen das Reaktionsgemisch abgesaugt. Das Filtrat wurde in 12 l Wasser gegossen und mehrmals mit Benzol ausgezogen. Der Filterrückstand wurde gut mit Benzol ausgewaschen (zweckmäßig durch Ausschütteln im Scheidetrichter), die benzolische Lösungen vereinigt und mit Natriumbicarbonatlösung solange gewaschen, bis die wäßrige Phase farblos blieb. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde das Benzol zum größten Teil abdestilliert und das Diketon aus dem Rückstand mit Petroläther gefällt. Ausbeute 200 g = 66 % der Theorie, Schmp. 104 - 106°.

3. cis-Decalin-dion-1,4.

100 g Δ^6-cis-Octalindion-1,4 wurden in 600 ccm Äthanol suspendiert und mit 15 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator, der vorher durch Schütteln mit Wasserstoff reduziert worden war, bei Zimmertemperatur in der Schüttelente hydriert. Nach 2 Stdn. war die berechnete Menge Wasserstoff (13 l) aufgenommen. Der Katalysator wurde abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, der halbkristalline Rückstand mit Petroläther aufgekocht, filtriert und gekühlt. Das Keton kristallisierte in gelblichen Blättchen aus und wurde aus Petroläther umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp. 55 - 56°. Die Ausbeuten betrugen durchschnittlich 66 g = 87 % der Theorie. Dioxim mit Hydroxylamin und Natriumacetat in

x) Es war notwendig, Zinkstaub p.a. zu verwenden. Mit technischem Zinkstaub wurden Produkte erhalten, die nicht identifiziert werden konnten.

Methanol Schmp. 210 - 212°.

Der Katalysator wurde an der Luft getrocknet und konnte dann noch mehrmals für die Hydrierung verwendet werden; die Hydrierzeiten stiegen dabei langsam bis auf 24 Stdn.

4. trans-Decalindion-1,4.

a) 70 g cis-Decalindion-1,4 wurden mit 350 g Essigsäureanhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, das Anhydrid anschließend im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 120,5 - 121°. Ausbeute 30 g = 43 % der Theorie. Dioxim Schmp. 283°.

Die beim Eindampfen der Mutterlaugen von cis-Decalindion-1,4 abgeschiedenen öligen Rückstände wurden teilweise ebenfalls mit der siebenfachen Menge Essigsäureanhydrid umgelagert.

b) In einem Falle wurde versucht, ein besonders unreines cis-Dion durch Chromatographie an Aluminiumoxyd zu reinigen (Elutionsmittel Petroläther / Benzol 1 : 1). Die eingedampften Fraktionen lieferten jedoch das bereits ziemlich reine trans-Dion, Schmp. 116 - 120°, nach dem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 119 - 120°. Demnach hatte am Aluminiumoxyd vollständige Umlagerung stattgefunden. Im IR-Spektrum (s. Abb. 44) erwies sich die Verbindung als identisch mit dem durch Umlagerung mit Essigsäureanhydrid erhaltenen trans-Dion.

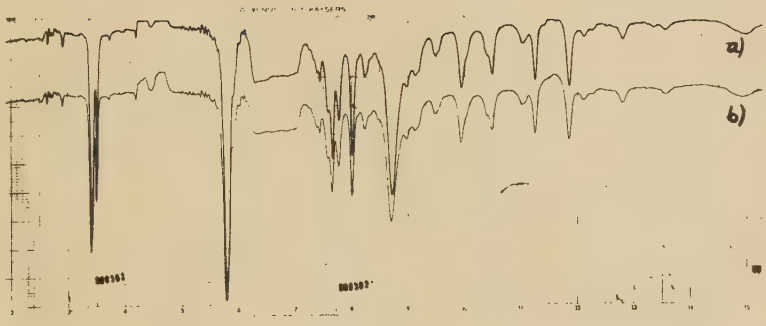


Abb. 44

IR-Spektren des trans-Dions nach a) und b)

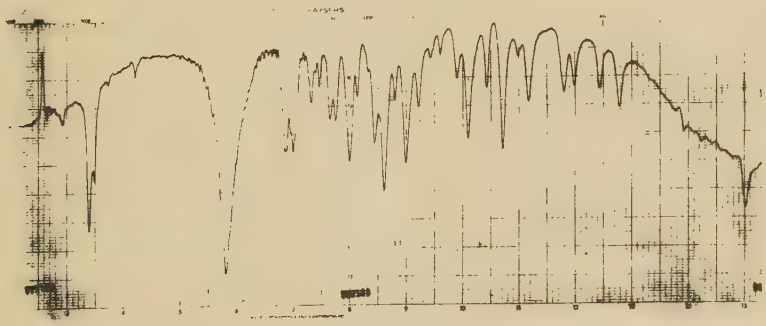


Abb. 45

cis-Decalindion-1,4

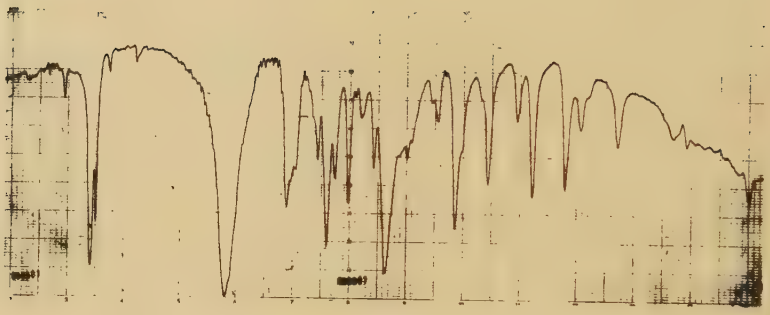


Abb. 46

trans-Decalindion-1,4

IX. Versuche zur Reduktion des trans-Decalindions-1,4.

1. Reduktion mit Natrium in Athanol.

In einem Dreihalskolben (500 ccm) mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer wurden 4 g Diketon in 20 ccm abs. Äthanol gelöst und 5 g Natrium in kleinen Stücken zugegeben (2 Stdn.). Während der Reaktion wurden noch 100 ccm abs. Äthanol langsam zugetropft und anschließend eine weitere halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, nach dem Abkühlen und Ansäuern mit einem Gemisch aus konz. Salzsäure und Äthanol (1 : 1) ein brauner Niederschlag. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Ein Teil des Auszugs lieferte beim Eindampfen einen zähen, braunen Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde. Ein anderer Teil der ätherischen Lösung (100 ccm) wurde an 100 g Aluminiumoxyd in 12 Fraktionen zu je 100 ccm getrennt, als Elutionsmittel diente abs. Äther (s. Tabelle 31):

Fraktion	Schmp.	Schmp. (umkrist.)	Diol
1 - 4	Öl	-	-
5 - 7	halbfest	157 - 158°	III
8 - 9	halbfest	-	-
10 - 11	152 - 161°	165 - 166°	II
12 - 14	-	-	-

Tabelle 31

Die Identität der beiden Diole III und II wurde durch Mischschmelzpunkte nachgewiesen, die Ausbeute an reinen Diolen war jedoch sehr gering. Offenbar war die Substanz zum größten Teil verharzt. Das Verhältnis der Diole war ungefähr 1 : 1.

2. Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol.

a) Trennung durch Kristallisation.

10 g Diketon wurden in 100 ccm Äthanol gelöst und mit 0,78 g Platindioxyd I bei Zimmertemperatur in der Schüttelente hydriert. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (2,7 l) erfolgte sehr rasch und gleichmäßig und war nach 2 Stdn. beendet. Nach der Entfernung des Katalysators und des Lösungsmittels blieb ein fester, weißer Rückstand, Schmp. 126 - 132°, Ausbeute 10,5 g = 100 %. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester lag der Schmp. bei 130 - 145°. Durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester konnten zwei Diole erhalten werden, Schmp. 157° (2,5 g) und 166° (1,3 g), die auf Grund ihrer Entstehung der trans-Decalinreihe angehören müssen, daneben Gemische vom Schmp. 132 - 146° und 116 - 122° (sehr wenig, Edukt?). Die beiden Diole waren laut Mischschmelzpunkt identisch mit Diol II (Schmp. 166 - 167°) und Diol III (Schmp. 159 - 160°).

b) Gaschromatographische Analyse.

In einem zweiten Versuch wurden 5 g Diketon in 100 ccm Äthanol mit 0,405 g Platindioxyd II (Heraeus) bei Zimmertemperatur in der Schüttelente hydriert. Nach 3 Stdn. war die Reaktion mit der Aufnahme von 1,5 l Wasserstoff (ber. 1,3 l) beendet. Die Aufarbeitung ergab 5 g (100 %) eines festen Rückstands, Schmp. 123 - 135°. Im Gaschromatogramm zeigten sich drei Diole, die auf Grund ihrer Entstehung der trans-Decalinreihe zugeordnet wurden. Die planimetrische Auswertung des Fraktogramms ergab folgende Zusammensetzung:

trans-Diol I	2 %
II	32 %
III	66 %.

Die Diole II und III werden also bei der Hydrierung mit Platindioxyd bevorzugt gebildet. Damit ist es erklärlich,

daß bei dem unter 2) beschriebenen Versuch das dritte trans-Diol nicht gefunden wurde.

Das Gaschromatogramm zeigte weiter, daß die trans-verknüpften Diole kürzere Retentionszeiten haben als die cis-verknüpften, eine Erscheinung, die auch für die beiden isomeren Decaline gilt.

3. Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig/Salzsäure.

In einer 250-ccm-Schüttelente wurden 5 g Diketon in 100 ccm Eisessig p.a. und 10 ccm konz. Salzsäure mit 1 g Platinmohr bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 9 Stdn. war die Reaktion mit der Aufnahme von 1,5 l Wasserstoff (ber. 1,3 l) beendet. Die Lösung wurde vom Katalysator abgesaugt und mit Wasser verdünnt, bis sich eine Emulsion bildete. Die wäßrige Phase wurde mit Kochsalz gesättigt und erschöpfend mit Äther extrahiert, die Ätherschicht mit Sodalösung neutralisiert, mit kochsalzhaltigem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein gelbliches Öl zurück, das langsam kristallisierte.

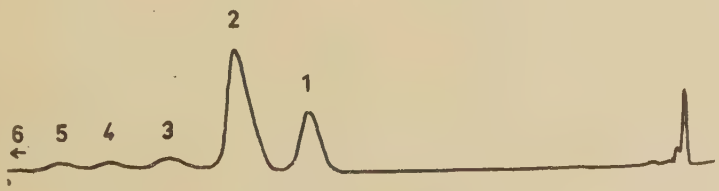


Abb. 47

Das Gaschromatogramm (s. Abb. 47) zeigte neben einigen Peaks mit sehr kurzer Retentionszeit, die nicht identifiziert wurden, sechs Komponenten, von denen drei der

Retentionszeit nach Diacetate sein dürften. Die Anwesenheit von Salzsäure während der Hydrierung macht eine Veresterung der zunächst gebildeten Diole auch sehr wahrscheinlich. Die planimetrische Auswertung führte zu folgendem Ergebnis:

1) Diacetat I	24,5 %
2) Diacetate II + III + V + VI (?)	58 %
3) Diol I + Diacetat IV (?)	8 %
4) Diol II	4,5 %
5) Diol III	4 %
6) Diol IV	1 %

Welche Diacetate vorlagen, konnte nicht entschieden werden, da sich die Diacetate nicht gaschromatographisch trennen ließen (vgl. Abschn. VII, 5.).

4. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid.

a) Trennung durch fraktionierte Kristallisation.

Zu einer Suspension von 3 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm abs. Äther in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer wurde innerhalb 2 Stdn. eine Lösung von 5 g Diketon in 50 ccm abs. Äther zugetropft. Anschließend wurde noch 3 Stdn. bei Zimmertemperatur weitergerührt, dann das überschüssige Lithiumalanat mit Wasser zersetzt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Es entstanden zwei klare Phasen, die wäßrige Schicht wurde nach dem Abtrennen noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge lieferten nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat eine weiße, kristalline Substanz (4 g = 80 %), Schmp. 125 - 135°. Nach längerem Stehen einer konzentrierten ätherischen Lösung bildeten sich nebeneinander zwei Kristallformen aus, nämlich weiße Nadelpolster und farblose Stäbchen, die durch Auslesen mechanisch getrennt werden konnten. Schmp. der Nadelpolster 126 - 130°,

Schmp. der Stäbchen 152 - 156°. Zweimaliges Umkristallisieren der Stäbchen aus Essigester führte zum Schmp. 157 - 158°, Mischschmp. mit trans-Diol III (Schmp. 159 - 160°) ohne Depression. Die restliche Substanz lieferte bei der fraktionierten Kristallisation aus Essigester neben Diol III auch das Diol II, Schmp. 166 - 167°. Die beiden Diole wurden durch Mischschmelzpunkte identifiziert.

b) Trennung durch Chromatographie.

Die durch fraktionierte Kristallisation nach a) nicht mehr weiter trennbaren Diolgemische wurden vereinigt (1 g) und mit Essigester/Petroläther an 100 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit einem automatischen Fraktionssammler wurden 204 Fraktionen zu je 20 ccm abgenommen. Den Verlauf der Trennung zeigt Tabelle 32:

Fraktion	E : P	mg Subst.	Schmp.	Diol
1 - 81	1 : 4	-	-	-
82 - 129	1 : 2	450	157,5 - 158,5°	III
130 - 159	1 : 2	-	-	-
160 - 204	1 : 1	250	165,5 - 166,5°	II

Tabelle 32

Mit diesem Versuch war erstmalig eine quantitative Trennung zweier Diole durch Chromatographie an Aluminiumoxyd gelungen. Die beiden Diole wurden wieder durch Mischschmelzpunkte identifiziert.

c) Gaschromatographische Analyse.

In einem zweiten Ansatz wurden 15 g Diketon in 300 ccm abs. Äther mit 9 g Lithiumalanat in 300 ccm abs. Äther wie unter a) beschrieben reduziert. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 4 Stdn. zum Sieden erhitzt und das Gemisch zwei Tage stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung der mit Koch-

salz gesättigten wäßrigen Phase ergab 12 g (80 %) Diolgemisch, Schmp. 125 - 135°. Die gaschromatographische Analyse (s. Abb. 48) wies auf die drei trans-Diole hin, die planimetrisch ermittelte Zusammensetzung des Gemisches war

trans-Diol	I	3,5 %
	II	40,5 %
	III	56 %.

Auch bei der Reduktion des trans-Diketons mit Lithiumalanat werden also die trans-Diol II und III bevorzugt gebildet, wenn auch nicht im gleichen Verhältnis wie bei der Hydrierung mit Platindioxyd.

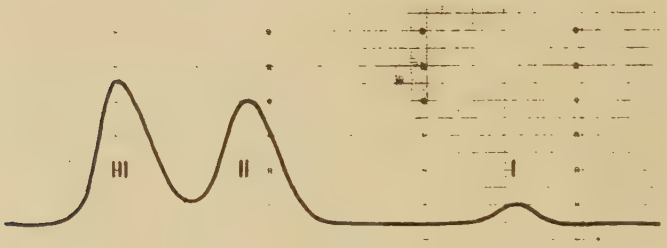


Abb. 48

5. Reduktion mit Natriumborhydrid.

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Thermometer wurden 20 g Diketon in 150 ccm Äthanol suspendiert und unter starkem Rühren und Außenkühlung mit Wasser eine Suspension von 2,7 g Natriumborhydrid in 300 ccm Äthanol so zugetropft, daß sich die Temperatur zwischen 20 und 30° hielt. Das Zutropfen nahm 1 Std. in Anspruch, das Diketon ging dabei in Lösung, das Gemisch färbte sich rotbraun. Anschließend wurde noch zwei

Stdn. weitergerührt und dann bei Zimmertemperatur 24 Stdn. stehen gelassen. Nach Zugabe von 16 ccm Wasser und 9 ccm Eisessig wurde 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, der Alkohol anschließend abdestilliert und der braune, halbkristalline Rückstand mit 320 ccm Wasser versetzt, wobei sich ein zähes Öl abschied. Beim Ausschütteln mit Äther bildete sich zwischen den beiden Phasen eine Kristallschicht aus, deren Schmelzpunkt nach dem Absaugen bei 162 - 164° lag. Die wäßrige Phase wurde mit Kochsalz gesättigt und noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge lieferten nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser und Trocknen über Natriumsulfat 15 g Diolgemisch, das mit der vorher abgesaugten Festsubstanz vereinigt wurde. Gesamtausbeute 20 g = 100 %.

Die Trennung des Rohprodukts erfolgte durch Chromatographie an 500 g Aluminiumoxyd mit Hilfe eines automatischen Fraktionssammlers. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen wurden laufend kontrolliert, sodaß das Volumen der Fraktionen je nach Bedarf zwischen 10 und 100 ccm variiert werden konnte. Im ganzen wurden 360 Fraktionen abgenommen, als Elutionsmittel diente Essigester/Petroläther 1 : 4, das Diol II als letzte Komponente wurde dann schneller eluiert (1 : 2, 1 : 1, 1 : 0). Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengestellt:

Fraktion	ccm	mg Subst.	Schmp. (umkrist.)	Diol
1 - 4	400	-	-	-
5 - 9	500	500	242 - 245°	
10 - 11	200	400	150 - 160°	
12 - 13	200	500	132 - 134°	
14 - 20	700	3000	66 - 71°	
21 - 25	500	1200	56 - 123°	
26 - 29	400	600	114 - 139°	
30 - 55	2000	1500	86 - 90°	
56 - 85	1500	200	halbfest	

86 - 220	9650	2550	158 - 159°	III
221 - 360	8100	6700	165 - 167°	II

Tabelle 33

Die Fraktionen 5 - 9 konnten nicht identifiziert werden und wurden verworfen. Die Fraktionen 10 - 85 (5,9 g) wurden nochmals gesondert an 300 g Aluminiumoxyd chromatographiert (Elutionsmittel Essigester/Petrolätner 1 : 5), wobei die Abnahme der Fraktionen wieder wie im vorhergegangenen Versuch erfolgte. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 34:

Fraktion	ccm	mg Subst.	Schmp.(umkrist.)	Diol
1 - 75	7500	-	-	-
76 - 81	200	Spuren	196 - 230°	
82 - 92	330	900	130 - 190°	
93 - 122	900	3000	68 - 68,5°	Ketol
123 - 140	540	900	144 - 146,5°	I
141 - 144	120	200	101,5 - 102,5°	Molekülverb.
145 - 185	1350	800	89 - 91°	Ketol

Tabelle 34

Die hochschmelzenden Substanzen aus den Fraktionen 76 - 92 wurden wieder verworfen.

Mit diesen beiden chromatographischen Versuchen waren erstmals alle drei trans-Diole isoliert und durch Mischschmelzpunkte identifiziert worden. Daneben wurden aber auch drei neue Substanzen gewonnen, die im IR-Spektrum neben der OH-Bande auch eine Carbonyl-Bande zeigten. Demnach mußte es sich um Ketole handeln. Diese Annahme wurde experimentell bewiesen:

a) trans-Ketol, Schmp. 68 - 68,5°.

Die chromatographisch erhaltenen Fraktionen (93 - 122) wurden bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Essigester umkristallisiert. Im IR-Spektrum (Abb. 51) erschien eine starke OH-Bande bei 2,8μ und die Carbonylbande bei 5,85μ Das Spektrum zeigte weitgehende Übereinstimmung mit dem Spektrum eines von Prelog [17] auf mikrobakteriellem Wege dargestellten optisch aktiven trans-Ketols (Schmp. 97,5 - 98,5°), dessen Konfiguration von Prelog aufgeklärt worden war. Demnach dürfte es sich um dessen Racemat handeln, die OH-Gruppe steht axial, also in cis-Stellung zum Nachbarring. Die Verbindung erwies sich als gaschromatographisch einheitlich.

Analyse:

4,643 mg Subst.:	12,165 mg CO_2	3,950 mg H_2O
$C_{10}H_{16}O_2$ (168,2)	ber. C 71,39	H 9,59
	gef. C 71,50	H 9,52

Dinitrophenylhydrazon:

100 mg des Ketols wurden in 4 ccm Äthanol gelöst und mit 4,5 ccm einer Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 12 ccm 85-proz. Phosphorsäure und 25 ccm 95-proz. Äthanol versetzt [58]. Es entstand sofort ein orangegelber Niederschlag. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad und einstündigem Stehen wurde abgesaugt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Hellrote Blättchen, Schmp. 236 - 237° (Zersetzung).

---

58) Houben-Weyl, Band II, Anal.Methoden (4.Auflage), S. 448 [1953].

Analyse:

3,239 mg Subst.:	0,472 ccm N 27°	724 Torr.
$C_{16}H_{20}N_4O_5$ (348,3)	ber. N 16,08	
	gef. N 15,79	

b) trans-Ketol, Schmp. 89 - 91°.

Dieses Ketol konnte durch weiteres Umkristallisieren aus Essigester nicht reiner erhalten werden. Das IR-Spektrum zeigt eine OH-Bande bei 2,9 μ und die Carbonyl-Bande bei 5,8 μ (s. Abb. 52) und stimmt mit dem Spektrum des von Prelog auf biochemischem Wege dargestellten rac. trans-Ketols (Schmp. 93°) völlig überein. Demnach steht die OH-Gruppe äquatorial, d.h. cis zum Nachbarring.

Analyse:

4,053 mg Subst.:	10,580 mg CO_2	3,540 mg H_2O
$C_{10}H_{16}O_2$ (168,2)	ber. C 71,39	H 9,59
	gef. C 71,28	H 9,77

Die gaschromatographische Analyse ergab noch einen geringen Gehalt an trans-Diol I, wodurch sich der niedrigere Schmelzpunkt gegenüber dem Ketol von Baumann und Prelog (Schmp. 93°) erklärt (vgl. Abb. 49).

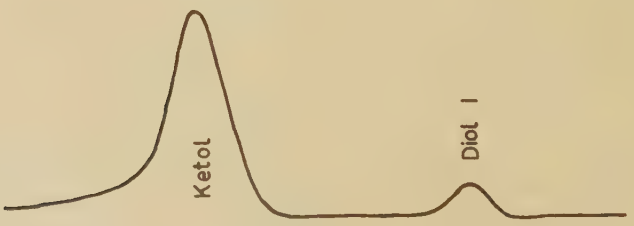


Abb. 49

Dinitrophenylhydrazon:

100 mg des Ketols wurden wie unter a) beschrieben mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt und der orangegelbe Niederschlag zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 248° (Zersetzung), orangerote Blättchen.

Analyse:

3,333 mg Subst.:	0,503 ccm N 29°	723 Torr.
$C_{16}H_{20}N_4O_5$ (348,3)	ber. N 16,08	
	gef. N 16,23.	

c) Molekülverbindung, Schmp. 101,5 - 102,5°.

Diese Verbindung wurde ebenfalls bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Essigester umkristallisiert. Im Infrarot-Spektrum war eine deutliche OH-Bande bei 3μ sichtbar, sowie auch die Carbonylbande bei 5,8μ. Daneben traten auch Banden auf, die zum Teil dem trans-Ketol (K) vom Schmp. 89 - 91° und zum anderen Teil dem trans-Diol I (D) vom Schmp. 145,5 - 146,5° zugeordnet werden konnten (s. Abb. 53). Da im Gaschromatographen eine Trennung in diese beiden Komponenten möglich war (s. Abb. 50, das Verhältnis beider Stoffe wurde planimetrisch zu 1 : 1 ermittelt), andererseits aber keine Trennung durch Umkristallisieren gelang, wurde die Substanz als Molekülverbindung des Ketols mit dem Diol 1 : 1 angesprochen. Diese Annahme fand in den Daten der Verbrennungsanalyse ihre Bestätigung:

Analyse:

5,020 mg Subst.:	13,005 mg CO_2	4,510 mg H_2O
$C_{20}H_{34}O_4$ (338,5)	ber. C 70,97	H 10,13
	gef. C 70,70	H 10,06.

Abb. 50
Gaschromatogramm Molekülverbindung

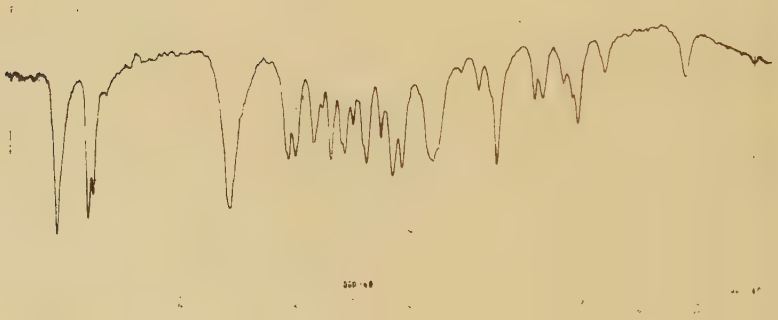


Abb. 51
Ketol Schmp. 68 - 68,5°

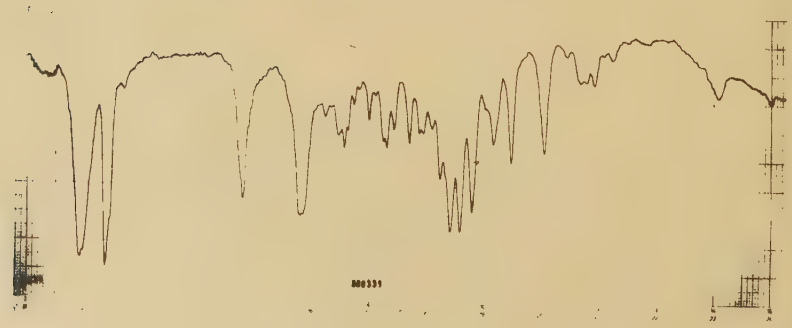


Abb. 52
Ketol Schmp. 89 - 91°

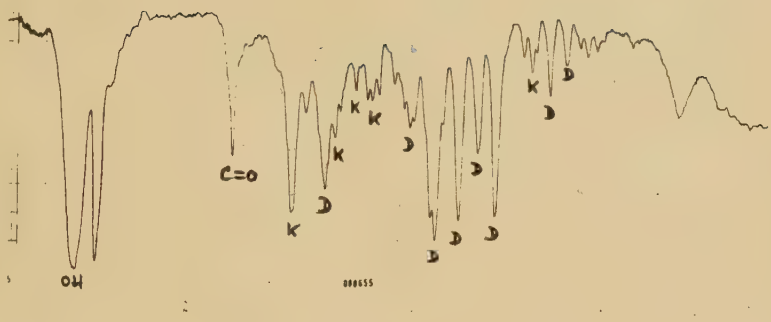


Abb. 53
Molekülverbindung

6. Reduktion mit Natriumborhydrid unter verschiedenen Bedingungen und gaschromatographische Analyse.

a) Dion und Natriumborhydrid in stöchiometrischem Verhältnis, Natriumborhydrid zugetropft.

Wie unter 5) beschrieben, wurden 10 g trans-Dion in 60 ccm Äthanol (Vorlage) mit 1,4 g Natriumborhydrid in 75 ccm Äthanol bei 30 - 40° reduziert und aufgearbeitet. Ausbeute quantitativ. Das Gaschromatogramm zeigte vier Komponenten, die planimetrisch ermittelte Zusammensetzung des Gemisches war

trans-Diol I	10 %
trans-Diol II	49,5 %
trans-Diol III	32 %
cis-Diol IV	8,5 %

Ketole waren im Gaschromatogramm nicht sichtbar. Ihre Retentionszeit liegt mit 142 min. zwischen der des trans-Diols II und der des trans-Diols III, ein Gemisch der bei den Diole mit dem trans-Ketol Schmp. 68 - 68,5° ließ sich

gaschromatographisch nicht trennen, wie Abb. 54 zeigt. Immerhin ist das Ketol durch eine Schulter angedeutet. Diese Schulter ist im Gaschromatogramm des Reduktionsprodukts nicht sichtbar, woraus geschlossen werden kann, daß der Gehalt an Ketolen sehr gering ist.

Die Anwesenheit des cis-Diols IV im Reaktionsgemisch weist auf Umlagerung während der Reduktion hin; überhaupt unterscheidet sich das Gemisch in seiner Zusammensetzung wesentlich von dem Reaktionsprodukt der Reduktion des trans-Dions mit Lithiumalanat, wo keinerlei Umlagerung eintritt und auch der Anteil an trans-Diol I sehr gering ist.

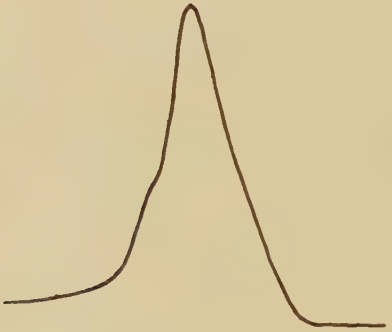


Abb. 54

b) Natriumborhydrid im Überschuß zugetropft.

10 g trans-Dion in 60 ccm Äthanol (Vorlage) wurden, wie unter 5) beschrieben, bei 30 - 40° mit 2,5 g Natriumborhydrid in 75 ccm Äthanol reduziert (Ausbeute quantitativ) und das Reaktionsprodukt gaschromatographisch untersucht. Die planimetrische Auswertung ergab:

trans-Diol I	12 %
trans-Diol II	61,5 %
trans-Diol III	20 %
cis-Diol IV	6,5 %.

Auch hier war also in kleinem Umfang Umlagerung eingetreten, der Anteil des trans-Diols II hatte sich um 10 % erhöht.

c) Dion und Natriumborhydrid in stöchiometrischem Verhältnis, Dion zugetropft.

Zu einer Suspension von 1,4 g Natriumborhydrid in 75 ccm Äthanol wurde eine Lösung von 10 g trans-Dion in 60 ccm Äthanol langsam zugetropft, Temperatur 30 - 40°, und wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute 90 % (9 g). Im Gaschromatogramm (s. Abb. 55) waren wieder vier Diole in folgender Zusammensetzung sichtbar:

trans-Diol I	12,5 %
trans-Diol II	50 %
trans-Diol III	31,5 %
cis-Diol IV	6 %

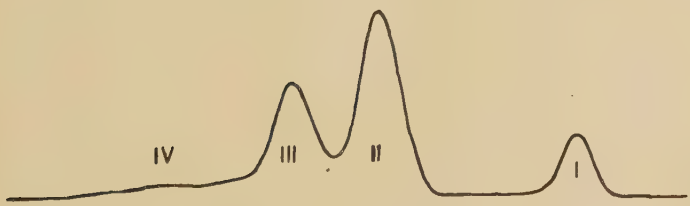


Abb. 55

7. Aufarbeitung der Diolgemische aus den Versuchen 2) und 6).

Die Gemische wurden vereinigt und mehrmals aus Essigester umkristallisiert, wobei 15 g des trans-Diols II anfielen (Schmp. 166 - 167°). Die Mutterlaugen lieferten beim Eindampfen noch 37 g kristallisiertes Diolgemisch, das sich durch Chromatographie an 750 g Aluminiumoxyd fast vollständig trennen ließ (s. Tabelle 35):

Fraktion	E : P	ccm	mg Subst.	Schmp.(umkrist.)	Diol
1	1 : 3	1000	-	-	-
2 - 3	2 : 3	2000	2900	146 - 148°	I
4 - 5	1 : 1	2000	8700	159 - 160°	III
6 - 7	3 : 2	2000	11000	135 - 151°	-
8 - 12	1 : 0	5000	10500	166 - 167°	II

Tabelle 35.

X. Versuche zur Reduktion von cis-Decalindion-1,4.

1. Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol.

a) Trennung durch Kristallisation.

10 g cis-Dion wurden in 100 ccm Athanol gelöst und mit 0,9 g Platindioxyd I in der Schüttelente bei Zimmertemperatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach 16 Stdn. mit einem Verbrauch von 3,1 l (ber. 2,7 l) beendet. Die übliche Aufarbeitung ergab ein farbloses Öl (10 g = 100 %), das mit Essigester bei -40° im Laufe mehrerer Monate kristallisierte. Aus Essigester / Petroläther 1 : 1 Schmp. 83 - 85°. Das Diol erwies sich als polymorph, beim Verreiben mit dem meso-cis-Diol IV (Schmp. 93 - 94°) wurde der Schmp. 93 - 94° ohne Depression erhalten.

2,5 g des Produkts wurden mit 6 ccm Essigsäureanhydrid bei 160 - 170° (4 Stdn.) acetyliert, der erhaltene Ester war mit dem Diacetat des Diols IV identisch, Schmp. und Mischschmelzpunkt 73 - 73,5°. 2 g des Diacetats wurden mit 75 ccm einer Lösung von 25 g Atzkali in 50 ccm Methanol und 50 ccm Wasser eine Std. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure angesäuert und nach dem Sättigen mit Kochsalz ausgeäthert. Der Auszug lieferte nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser und dem Trocknen mit Natriumsulfat ein farbloses Öl, das beim Animpfen mit dem Diol Schmp. 83 - 85° kristallisierte, Schmp. 83,5 - 84,5°, beim Animpfen mit dem Diol IV kristallisierte das Öl ebenfalls, Schmp. 93 - 94°.

Auf Grund seiner Entstehung wurde das Diol der cis-Decalinreihe zugeordnet.

Die Mutterlaugen schieden beim langsamen Eindampfen neben weiterem Diol IV auch Gemische aus (Schmp. 130 - 145°), ein Hinweis, daß nicht nur das Diol IV entstanden sein konnte.

b) Trennung der Gemische aus den Mutterlaugen durch Chromatographie:

Die vereinigten Mutterlaugen aus Versuch a) wurden eingedampft und der Rückstand, der teilweise ölig blieb, an 110 g Aluminiumoxyd chromatographiert (s. Tab. 36):

Fraktion	ccm	E : P	Schmp. (umkrist.)	Diol
1 - 3	300	1 : 2	-	-
4 - 7	400	1 : 2	83 - 85°	IV
8 - 9	200	1 : 2	-	-
10 - 12	300	1 : 2	154 - 155°	VI
13 - 16	400	1 : 1	-	-
17	100	1 : 0	162 - 164°	II

Tabelle 36

Das Diol IV erschien wieder in der instabileren Modifikation, die sich durch Animpfen in die stabilere überführen ließ, Schmp. und Mischschmp. 93 - 94°. Vom trans-Diol II wurden nur Spuren isoliert, weshalb eine Umlagerung ausgeschlossen erscheint. Wahrscheinlich waren Spuren von trans-Dion im cis-Dion enthalten. Das Mengenverhältnis von Diol IV : VI nach a) und b) ist 3 : 1.

c) Trennung über die Benzoylverbindung:

10 g Dion wurden wie unter a) beschrieben in 125 ccm Äthanol mit 0,73 g Platindioxyd I hydriert, das ölige Rohprodukt (10,5 g = 100 %) in 105 g trockenem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 20 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 24 Stdn. Stehen bei Zimmertemperatur wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und dann in eisgekühlte verd. Schwefelsäure eingegossen, wobei sich ein gelbes Öl abschied. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure, Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschen

und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt kristallisierte beim Anreiben mit Petroläther, Ausbeute 20,5 g = 90,3 %, bezogen auf das eingesetzte Diketon. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther wurde das Dibenzoat des Diols IV erhalten, Schmp. und Mischschmp. 151 - 152°. Die Mutterlaugen lieferten beim Eindampfen ein Öl, das mit Äthanol im Eisschrank kristallisierte. Fraktionierte Kristallisation aus Äthanol brachte in der letzten Fraktion das Dibenzoat des Diols VI, Schmp. und Mischschmp. 118 - 199°. Damit war die Anwesenheit zweier Diole im Gemisch und die Zugehörigkeit beider Diole zur cis-Decalinreihe erwiesen.

d) Hydrierung mit Platindioxyd II (Heraeus) und gaschromatographische Analyse des Reaktionsprodukts.

5 g Diketon wurden in 100 ccm Äthanol mit 0,55 g Platindioxyd II (Heraeus) wie beschrieben hydriert. Die Aufnahme war nach 3 Stdn. beendet (1,65 l, ber. 1,3 l), Ausbeute quantitativ. Das Rohprodukt war im Gegensatz zu den vorausgegangenen Reduktionen mit selbst hergestelltem Katalysator fest. Nach dem Gaschromatogramm hatte völlige Umlagerung stattgefunden, cis-Diole waren nicht nachweisbar. Die planimetrische Auswertung ergab

trans-Diol I	15 %
trans-Diol II	64 %
trans-Diol III	21 %.

2. Hydrierung mit gebrauchtem Platindioxyd II (Heraeus).

Das aus dem Versuch 1d) zurückgewonnene Platindioxyd (0,315 g) wurde nochmals zur Hydrierung von 5 g Diketon in 100 ccm Äthanol verwendet, in der Annahme, daß möglicherweise im Katalysator vorhanden gewesene Säurespuren nunmehr ausgewaschen seien. In der Tat hatte die Hydrierung ein ganz anderes Ergebnis. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (1,3 l) erfolgte nur sehr langsam (Dauer 3 Tage) und

war mit 1,25 l auch nicht ganz vollständig. Die übliche Aufarbeitung ergab einen halbfesten Rückstand, der mit Äthanol in schönen Nadeln kristallisierte, Schmp. 115 - 118°. Im Gaschromatogramm erschien nur ein Peak bei 143,5', was auf Ketole hinwies, das Diol IV ist ganz schwach angedeutet. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstand ein gelber Niederschlag.

Die Substanz wurde mehrmals aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 116 - 118,5°. Das IR-Spektrum zeigte eine deutliche OH-Bande bei 2,9 μ und eine Carbonyl-Bande bei 5,9 μ (s. Abb. 56), es war nicht identisch mit den Spektren der beiden trans-Ketole. Beim Vergleich mit den Spektren, die Baumann und Prelog [17] von ihren cis-Ketolen aufgenommen hatten, konnte weitgehende Übereinstimmung festgestellt werden. Demnach handelt es sich um ein Gemisch der beiden cis-Ketole.

Damit war nachgewiesen, daß der Katalysator ursprünglich Verunreinigungen enthalten hatte, die eine Umlagerung des cis-Dions bewirkten.

Analyse:

4,388 mg Subst.:	11,575 mg CO_2	3,810 mg H_2O
$C_{10}H_{16}O_2$ (168,2)	ber. C 71,39	H 9,59
	gef. C 71,99	H 9,72

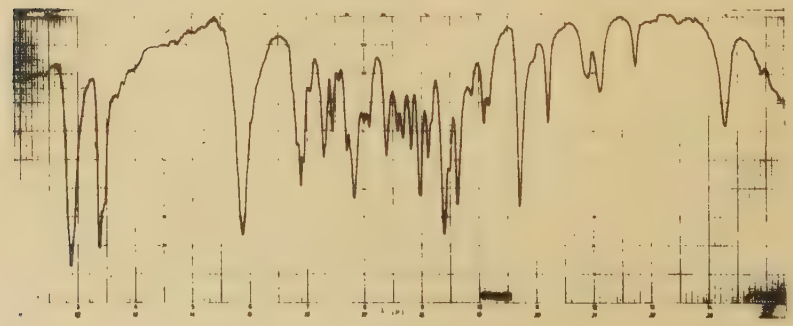


Abb. 56
cis-Ketol

2,4-Dinitrophenylhydrazon:

0,5 g cis-Ketol wurden in 10 ccm Äthanol gelöst und mit 22,5 ccm einer Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 12 ccm 85-proz. Phosphorsäure und 25 ccm 95-proz. Äthanol versetzt. Nach kurzem Stehen schieden sich gelbe Kristalle ab. Schmp. 220 - 221°, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 235,5 - 237°. Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des trans-Ketols Schmp. 68 - 68,5° (Schmp. 236 - 237°) blieb ohne Depression. Demnach hatte also während der Reaktion Umlagerung stattgefunden. Die hier deutlich gewordene Instabilität der cis-Verknüpfung in den Ketolen dürfte auch der Grund sein, daß bei der Chromatographie in Aluminiumoxyd (Merck), standardisiert nach Brockmann (p_H = 9) niemals cis-Ketole isoliert werden konnten.

3. Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig / Salzsäure.

5 g cis-Dion in 100 ccm Eisessig p.a. und 10 ccm konz. Salzsäure wurden mit 1 g Platinmohr bei Zimmertemperatur in der Schüttelente hydriert. Nach 15 Stdn. waren 1,6 l Wasserstoff aufgenommen (ber. 1,3 l) und die Reaktion zum Stillstand gekommen. Nach dem Absaugen vom Katalysator wurde mit Wasser verdünnt, bis eine weiße Emulsion entstand, und mit Kochsalz gesättigt. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein gelbliches Öl zurück, das bei längerem Stehen teilweise kristallisierte. Das Gaschromatogramm (s. Abb. 57) ließ die gleichen Komponenten erkennen, die auch bei der Hydrierung des trans-Dions mit Platinmohr in Eisessig / Salzsäure entstanden waren (vgl. Abschnitt IX, 3), nur die prozentuale Zusammensetzung war verschieden:

1) Diacetat I	14,5 %
2) Diacetate II+III+V+VI	44,5 %
3) Diol I + Diacetat IV	16,5 %

4) ?	5 %
5) Diol II	17 %
6) Diol III	3 %

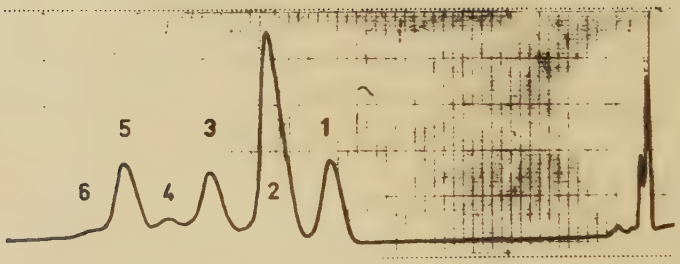


Abb. 57

Offenbar war sowohl Umlagerung als auch Veresterung eingetreten.

4. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid.

a) Trennung durch Chromatographie.

Zu einer Suspension von 3 g Lithiumalanat in 100 ccm abs. Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 5 g cis-Dion in 100 ccm abs. Äther langsam zugetropft (30 min.). Anschließend wurde noch 4 Stdn. weitergerührt und dann wie üblich mit Wasser und verd. Schwefelsäure zersetzt. Die Wasserphase wurde mit Kochsalz gesättigt, die Ätherschicht abgetrennt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein farbloses Öl zurück, das beim Anreiben mit Essigester kristallisierte, Schmp. 110 - 130°. Aus der Mutterlauge fielen beim Verdünnen mit dem doppelten Volumen Petroläther weiße Kristalle an, Schmp. 78 - 83°.

Die gesamte Substanz (3 g) wurde mit Hilfe eines automatischen Probensammlers an 110 g Aluminiumoxyd chromatographiert (s. Tabelle 37 Fraktionen 20 ccm):

Fraktion	E : P	mg Subst.	Schmp. (umkrist.)	Diol
1 - 57	1 : 4	-	-	-
58 - 107	1 : 3	1331	93 - 94°	IV
108 - 128	1 : 2	-	-	-
129 - 149	1 : 1	505	155,5 - 156,5°	VI
150 - 172	1 : 1	-	-	-
173 - 180	1 : 0	5	161 - 164°	II

Tabelle 37

Im wesentlichen waren also wieder die beiden cis-Diole IV und VI entstanden (Verhältnis 2,5 : 1), wie auch bei der Hydrierung mit selbst hergestelltem Platindioxyd. Der geringe Anteil an trans-Diol II dürfte weniger auf Umlagerung zurückzuführen sein, sondern mehr auf Verunreinigung des cis-Dions durch Spuren von trans-Dion.

b) Gaschromatographische Analyse.

Der Ansatz a) wurde wie oben beschrieben wiederholt, nur wurde vor der Aufarbeitung 4 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Ausbeute 5 g (100 %), Substanz ölig. Die gaschromatographische Analyse (s. Abb. 58) zeigte, daß teilweise Umlagerung eingetreten war, im Gegensatz zum Ansatz a):

trans-Diol I	3 %
trans-Diol II + Ketole + trans-Diol III	18 %
meso-cis-Diol IV	59,5 %
meso-cis-Diol V	7 %
rac. cis-Diol VI	12,5 %

Als Hauptprodukt war jedoch wie in Versuch a) das meso-cis-Diol IV entstanden.

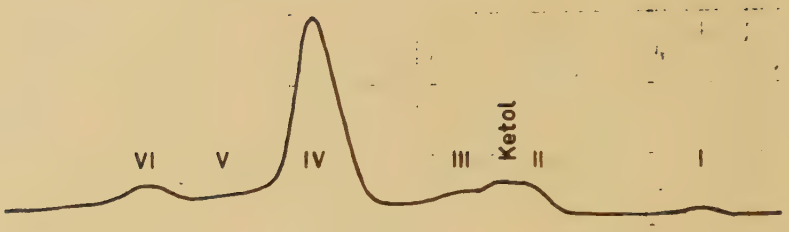


Abb. 58

5. Reduktion mit Natriumborhydrid.

Wie unter IX, 5) beschrieben, wurden 20 g cis-Dion in 120 ccm Äthanol mit 2,8 g Natriumborhydrid in 150 ccm Äthanol bei 20 - 30° reduziert. Die Aufarbeitung am nächsten Tag brachte 11,6 g Diolgemisch (57,3 %), wovon wieder 2 g beim Ausäthern fest anfielen (Schmp. 162 - 164°, Diol II). Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung an 550 g Aluminiumoxyd chromatographiert (s. Tab. 38):

Fraktion	ccm	E : P	mg Subst.	Schmp.(umkrist.)	Diol
1	1000	1 : 4	-	-	-
2	1000	1 : 4	1100	60 - 68°	trans-Ketol
3 - 6	2250	1 : 4	1750	145 - 147°	I
7 - 9	1500	1 : 4	100	-	-
10 - 11	2000	1 : 4	200	93°	IV
12 - 16	3000	1 : 4	900	158 - 159°	III
17 - 18	2000	1 : 2	200	138 - 147°	-
19 - 22	4000	1 : 1	3800	164 - 166°	II

Tabelle 38

Da die Diole I, II und III zur trans-Decalinreihe gehören, muß also quantitative Umlagerung eingetreten sein, der

Anteil an cis-Diolen mit 200 mg Diol IV kann praktisch vernachlässigt werden. Das zweite trans-Ketol (Schmp. 89 - 91°) wurde ebenfalls nicht gefunden.

In einem zweiten Ansatz bei 30 - 40° wurde auch das trans-Ketol Schmp. 68 - 68,5° nicht gebildet, sondern nur die drei trans-Diole in fast quantitativer Ausbeute.

6. Reduktion mit Natriumborhydrid unter verschiedenen Bedingungen und gaschromatographische Analyse.

a) Diketon und Natriumborhydrid in stöchiometrischem Verhältnis, Natriumborhydrid zugetropft.

20 g cis-Dion in 120 ccm Athanol wurden mit 2,8 g Natriumborhydrid in 150 ccm Äthanol nach IX, 5) bei 30 - 40° reduziert und das Rohprodukt (16 g = 80 %) gaschromatographisch untersucht. Die planimetrische Auswertung ergab:

trans-Diol	I	12 %
	II	51 %
	III	27 %
cis-Diol	IV	8,5 %
	V	1 %
	VI	0,5 %

b) Natriumborhydrid im Überschuß zugetropft.

20 g cis-Dion in 120 ccm Äthanol wurden mit 5 g Natriumborhydrid in 150 ccm Äthanol nach IX, 6) bei 30 - 40° reduziert, Ausbeute 100 %. Das Gaschromatogramm ergab keine nennenswerten Unterschiede im Vergleich mit Methode a):

trans-Diol	I	12 %
	II	53 %
	III	27 %
cis-Diol	IV	7 %
	V	0,5 %
	VI	0,5 %

c) Diketon und Natriumborhydrid in stöchiometrischem Verhältnis, Dion zugetropft.

Zu 1,4 g Natriumborhydrid in 75 ccm Athanol wurde eine Lösung von 10 g cis-Dion in 60 ccm Athanol bei 20 - 30° langsam zugetropft und das Gemisch am nächsten Tage wie gewöhnlich aufgearbeitet. Der Rückstand (4 g = 40 %) war halbfest. Das Gaschromatogramm (s. Abb. 59) zeigte, daß bei dieser Versuchsanordnung offenbar die Reduktion schneller verläuft als die Umlagerung, denn der Anteil an cis-Diolen ist relativ hoch. Außerdem ist auch der Gehalt an Ketolen ziemlich hoch, wie sich an der Schulter zwischen Diol II und III zeigt.

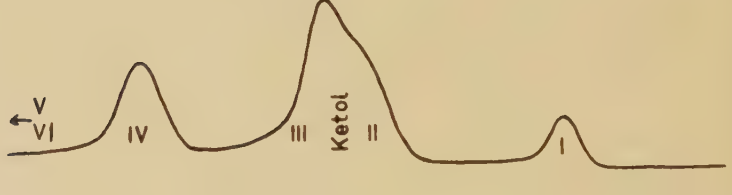


Abb. 59

trans-Diol	I	7 %
	II	
+ Ketol		56 %
+	III	
cis-Diol	IV	31 %
	V	3 %
	VI	3 %

7. Hydrierung im Autoklaven.

In einem Rührautoklaven wurden 50 g cis-Dion in 1000 ccm

Äthanol mit 5 Teelöffeln Raney-Nickel bei 120° und 130 at in 5 1/2 Stdn. hydriert (Aufnahme 25 at, ber. 20 at.). Der Katalysator wurde abzentrifugiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Eine Probe des öligen Rückstands wurde gaschromatographisch untersucht (s. Abb. 60); es zeigte sich, daß unter teilweiser Umlagerung des cis-Dions alle sechs Decalindiole entstanden waren:

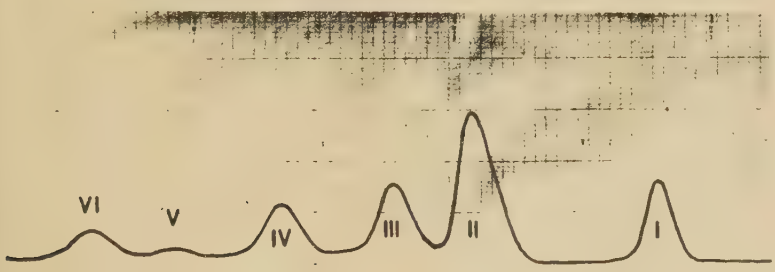


Abb. 60

trans-Diol	I	15 %
	II	38,5 %
	III	19 %
cis-Diol	IV	13,5 %
	V	3 %
	VI	11 %

8. Versuch einer Trennung der Decalindiol-diacetate-1,4.

Das gesamte Hydrierungsprodukt aus Ansatz 7) wurde mit 120 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stdn. zum Sieden erhitzt (Ölbad 165°) und das überschüssige Anhydrid mit der Essigsäure anschließend abdestilliert. Der Rückstand wurde der Destillation im Vakuum unterworfen und lieferte bei 160 - 167° / 12 mm (Hauptmenge 165° / 12 mm) ein farbloses Öl, das teilweise kristallisierte (71 g = 93 %, bezogen auf cis-Dion).

29 g des Destillats wurden nochmals im Vakuum über eine Drehbandkolonne destilliert, wobei das Rücklaufverhältnis so gewählt wurde, daß pro Stunde 1 ccm Substanz überging. Im ganzen wurden 13 Fraktionen zu je 2 ccm abgenommen. Tabelle 39 gibt eine Übersicht über die Siede- und Schmelzpunkte.

Fraktion	Sdp./mm	Manteltemp.	Schmp.
1	163 - 174° / 12	179°	55 - 79°
2	174° / 12	179°	55 - 64°
3	174,5° / 12	179°	51 - 62°
4	174,5 - 175° / 13	180°	54 - 66°
5	175 - 176° / 14	180°	53 - 61°
6	176 - 176,5° / 14	180°	48 - 59°
7	176,5 - 177,5° / 14	183°	52 - 53°
8	177,5 - 177,7° / 14	182°	57 - 68°
9	177,7 - 178,3° / 14	183°	56 - 65°
10	178,3° / 14	183°	58 - 68°
11	178,3° / 14	180°	56 - 77°
12	178,3° / 14	183°	halbfest
13	178.3° / 14	183°	flüssig
Rückstand			flüssig

Tabelle 39

Die großen Schmelzpunktsintervalle lassen erkennen, daß keine reinen Ester zu erhalten waren. Lediglich eine gewisse Anreicherung wird angedeutet. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden daraufhin nicht mehr unternommen.

XI. Versuche zur Reduktion von Δ^6-cis-Octalindion-1,4.

1. Hydrierung mit Platindioxyd in Äthanol.

20 g Δ^6-cis-Octalindion-1,4 wurden in 125 ccm Äthanol mit 0,53 g Platindioxyd I bei Zimmertemperatur in der Schüttelente hydriert. Nach 24 Stdn. war die Reaktion mit der Aufnahme von 8,9 l Wasserstoff (ber. 8,3 l) beendet. Die Lösung wurde vom Katalysator abgesaugt, der Alkohol im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der bräunlich gefärbte Rückstand mit 36 g Phthalsäureanhydrid 7 Stdn. im Ölbad auf 135 - 145° erhitzt. Die hierbei entstandene bräunliche Schmelze, die beim Erkalten teilweise erstarrte, wurde mit 350 ccm 15-proz. Kaliumcarbonatlösung versetzt und leicht erwärmt, wobei sich ein braunes Öl abschied, das in Äther aufgenommen wurde. Die wäßrige Phase wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei ein weißer Niederschlag entstand, und zweimal mit je 125 ccm Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung, über Natriumsulfat getrocknet, lieferte beim Eindampfen im Vakuum einen zähen Rückstand (57 g), der beim Verreiben mit Petroläther weiß und fest wurde. Eine Bestimmung des Schmelzpunkts war nicht möglich, da sich die Verbindung schon bei 60° unter starker Gasentwicklung zersetzte. Daher wurden weitere Versuche zur Trennung über die Phthalsäureester aufgegeben.

2. Reduktion mit Natriumborhydrid.

20 g Δ^6-cis-Octalindion-1,4 in 150 ccm Äthanol wurden wie beschrieben mit 2,7 g Natriumborhydrid in 150 ccm Äthanol bei 30 - 40° reduziert, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Am nächsten Tage wurde wie üblich aufgearbeitet, das resultierende braune Öl (10 g = 49 %) in 150 ccm Äthanol gelöst und mit 10 g Palladium-Katalysator in der Schüttelente hydriert (6 Stdn., Aufnahme 1,250 l, ber. 1,335 l Wasserstoff). Nach dem Absaugen vom Katalysator und Abziehen des Äthanols blieb ein zähes, braunes Öl zurück, das an 500 g

Aluminiumoxyd chromatographiert wurde (s. Tab. 40).

Fraktion	ccm	E : P	mg Subst.	Schmp.(umkrist.)	Diol
1 - 14	1400	0 : 1	-	-	-
15 - 32	1100	1 : 5	-	-	-
33 - 41	450	1 : 5	Spuren	120 - 130°	-
42 - 75	1700	1 : 5	2400	57 - 63°	Ketol
76 - 105	1500	1 : 5	1000	80 - 148°	I ?
106 - 135	1500	1 : 5	500	73 - 85°	Ketol
135 - 171	2300	1 : 3	-	-	-
172 - 178	700	1 : 2	1200	158 - 159°	III
179 - 191	1300	1 : 1	800	140 - 143°	-
192 - 209	1800	1 : 0	2400	163 - 165°	II

Tabelle 40

Bei der Reduktion mit Natriumborhydrid wird also nicht nur das cis-Decalin-dion-1,4 umgelagert, sondern auch schon die Vorstufe, das Δ^6-cis-Octalindion-1,4, wie auch Strumza und Ginsburg [22] bei ihren Versuchen mit substituierten Octalindionen-1,4 festgestellt hatten. Im Gegensatz zur Reduktion des cis-Decalin-dions scheint hier jedoch das Diol I nur in geringer Menge zu entstehen; es konnte nicht rein erhalten werden. Die Diole II und III, sowie die beiden trans-Ketole wurden durch Mischschmelzpunkte identifiziert.

XII. Versuche zur Bestimmung der Konfiguration.

1. p-Toluolsulfonsäureester.

a) Tosylat des meso-cis-Diols IV, Schmp. 93 - 94°.

1,7 g Diol (1/100 Mol) wurden in 10 g Pyridin (1/10 Mol) gelöst und unter Eiskühlung mit 4 g p-Toluolsulfochlorid (2/100 Mol) in kleinen Anteilen versetzt. Nach einiger Zeit entstand ein kristalliner Niederschlag. Nach 6 Tagen Stehen bei Zimmertemperatur wurde auf 100 ccm 2 n Schwefelsäure und Eis gegossen und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Der Ätherauszug wurde mit 2 n Schwefelsäure, Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung roch stark nach Kohlenwasserstoffen. Nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers blieb ein hellgelbes Öl zurück, das teilweise kristallisierte. Das Produkt zersetzte sich bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Stunden.

b) Tosylat des meso-cis-Diols V, Schmp. 127 - 128°.

Wie unter a) beschrieben, wurden 1,7 g Diol V in 10 g Pyridin mit 4 g p-Toluolsulfochlorid umgesetzt und nach 6 Tagen aufgearbeitet. Das Tosylat fiel kristallin an und war in Äther sehr schwer löslich. Es wurde durch Absaugen isoliert und mit Äther gewaschen. Ausbeute 4 g = 83,5 %, Schmp. 146 - 147°. Der Ester war bei Zimmertemperatur unbegrenzt haltbar.

Analyse:

8,542 mg Subst.: 8,400 mg $BaSO_4$

$C_{24}H_{30}O_6S_2$ (478,6) ber. S 13,39 gef. S 13,51

2. Bestimmung der Verteilungskoeffizienten [26].

Als Lösungsmittelsystem zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten diente ein Gemisch aus 20 ccm Essigester,

10 ccm Petroläther (Oberphase) und 30 ccm Wasser (Unterphase). Die einzelnen Diole wurden eingewogen und im Schütteltrichter zwischen je 10 ccm beider Phasen verteilt, die Phasen getrennt, die Oberphase zur Trockne verdampft und der Rückstand gewogen. Die Differenz zur Einwaage ergab den Gehalt in der Unterphase, der Quotient aus beiden Werten den Verteilungskoeffizienten VK. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß beim Eindampfen der leichten Phase keine Substanz mitverdampfte.

Die Ein- und Auswaagen, sowie die Verteilungskoeffizienten sind in Tabelle 41 zusammengefaßt:

Diol	Einwaage mg	Auswaage mg Oberphase	Unterphase	VK
I	108,20	65,70	42,50	1,545
II	100,61	47,21	53,40	0,883
III	100,16	34,92	65,24	0,535
IV	102,6	67,8	34,8	1,948
V	101,57	36,43	65,14	0,560
VI	100,37	28,46	71,91	0,396

Tabelle 41

XIII. Darstellung größerer Mengen einzelner Diole.

1. trans-Diol II, Schmp. 166 - 167°.

In 20 Ansätzen wurden je 20 g cis-Decalindion-1,4 nach dem in Abschnitt IX, 6) beschriebenen Verfahren mit Natriumborhydrid reduziert und die vereinigten Diolgemische mit Essigester ausgekocht, wobei das Diol II teilweise ungelöst zurückblieb. Beim Eindampfen der Mutterlauge schied sich noch weiteres Diol II aus. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester wurden 60 g Diol II rein erhalten.

2. meso-cis-Diol IV, Schmp. 93 - 94°.

Durch Reduktion von insgesamt 360 g cis-Decalindion-1,4 mit Lithiumalanat in 12 Ansätzen zu je 30 g nach der in Abschnitt X, 5) beschriebenen Methode wurden in Ausbeuten von durchschnittlich 66 % zähflüssige Diolgemische erhalten, die beim Auskochen mit Essigester / Petroläther 1 : 1 teilweise kristallisierten. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, der Filterrückstand nochmals ausgekocht und nach dem Erkalten wieder abgesaugt. Die vereinigten Filtrate wurden auf dem Wasserbad langsam eingedampft, wobei sich kleinere Mengen höher schmelzender Gemische abschieden, die abgesaugt wurden. Die Lösung wurde immer zähflüssiger und kristallisierte schließlich beim Animpfen mit Diol IV. Zweimaliges Umkristallisieren aus Essigester / Petroläther 1 : 1, wobei nochmals eine geringe Menge höher schmelzender Substanz ungelöst blieb, führte schließlich zu 100 g reinem meso-cis-Diol IV, Schmp. 93 - 94°.

3. rac. cis-Diol VI, Schmp. 156,5 - 157,5°.

Die Filterrückstände aus den Ansätzen nach 2) lieferten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester 25 g reines cis-Diol VI, Schmp. 155 - 156°.

4. meso-cis-Diol V, Schmp. 127 - 128°.

Dieses Diol konnte nur durch Hydrierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin im Autoklaven nach VII, 6) in größerer Menge erhalten werden. In vier Ansätzen wurden je 100 g 1,4-Dihydroxynaphthalin in je 1 l Äthanol mit 8 Teelöffeln Raney-Nickel II (BASF) bei 150° und 200 at hydriert. Die Destillation der vereinigten Rohprodukte im Vakuum ergab über 70 % Vorlauf bis 170°/12 mm.

Die zweite Fraktion ($Sdp._{12}$ 170 - 200°) erstarrte glasartig (110 g); sie wurde in siedendem Essigester gelöst, mit einem Gemisch aller sechs Diole angeimpft, und einige Tage zur Kristallisation im Eisschrank aufbewahrt. Der hierbei ausgeschiedene Kristallbrei schmolz nach dem Absaugen und Trocknen bei 65 - 117°, nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 137 - 143° und nach nochmaligem Umkristallisieren bei 152 - 153,5°. Nach der vierten Umkristallisation lagen schließlich 7 g reines cis-Diol VI vor, Schmp. und Mischschmelzpunkt 156,5 - 157,5°.

Die Mutterlaugen wurden eingedampft und der ölige Rückstand (100 g) in vier Versuchen an insgesamt 4 kg Aluminiumoxyd in einer Säule von 2,2 m Länge und 4 cm Durchmesser chromatographiert (Elutionsmittel Essigester / Petroläther), wobei die Elution ziemlich rasch durchgeführt wurde, da es vor allem auf die Isolierung des an Aluminiumoxyd zuletzt erscheinenden Diols V ankam. Hierbei fielen folgende Fraktionen rein an:

cis-Diol IV	7 g
cis-Diol VI	18 g
trans-Diol II	4 g
cis-Diol V	18 g (Schmp. 127 - 128°).

Damit war das meso-cis-Diol V zu etwa 64 % und außerdem das rac. cis-Diol VI mit 25 g zu 66 % seines Gehalts im Gemisch,

sowie das cis-Diol IV quantitativ isoliert worden. Die Mischfraktionen (50 g) wurden nicht weiter getrennt, da die darin enthaltenen Diole über die Dien-Synthese leichter zugänglich waren.

5. trans-Diol I und III.

Diese beiden Diole wurden nicht in größerem Maßstab dargestellt.

B. Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-1,4; Hexahydronaphthaline.

Vorbemerkung.

Die Bestimmung der Dichte d_4^{20} erfolgte mittels eines 1-ml-Pyknometers mit Kapillarstopfen, die Brechungsexponenten n_D^{20} wurden mit einem Abbé-Refraktometer gemessen (vierte Dezimale unsicher) und die Molrefraktionen M_D mit Hilfe der im Refraktometrischen Hilfsbuch von W.A. Roth, F. Eisenlohr und F. Löwe (2. Auflage 1952) angeführten Atomrefraktionen berechnet.

Die zur Bestimmung der Hydrierzahl verwendete Apparatur ist in der Dissertation U. Wörffel [2] beschrieben. Die Dien-Zahlen wurden mit Maleinsäureanhydrid in Benzol jodometrisch bestimmt [59].

I. Apparatives und Allgemeines zur Versuchstechnik.

1. Pyrolyse.

Die Pyrolyse der Decalindiol-diacetate wurde in einer nach eigenem Entwurf angefertigten Apparatur ausgeführt (s. Abb. 61) [x]. Um Umlagerungen durch Alkali oder Säuren auszuschließen, wurde für alle Teile, mit denen die Substanz in Berührung kam, nur Duran-Glas 50 verwendet.

Die Apparatur besteht aus einem Tropftrichter (50 ccm Inhalt) mit weitem Auslaufhahn (ca. 3 mm Durchmesser), Schliff NS 29 und angeschmolzenem Gaseinleitungsrohr, dem eigentlichen Pyrolyserohr (Länge 100 cm, Durchmesser 3 cm) mit zwei Schliffen NS 29, gefüllt mit Füllkörpern aus Duran-

---

59) Houben-Weil, Band II, Analytische Methoden, S.286 [1953].

x) Eine ähnliche Apparatur wurde inzwischen in Lit. 31), S. 433, beschrieben.

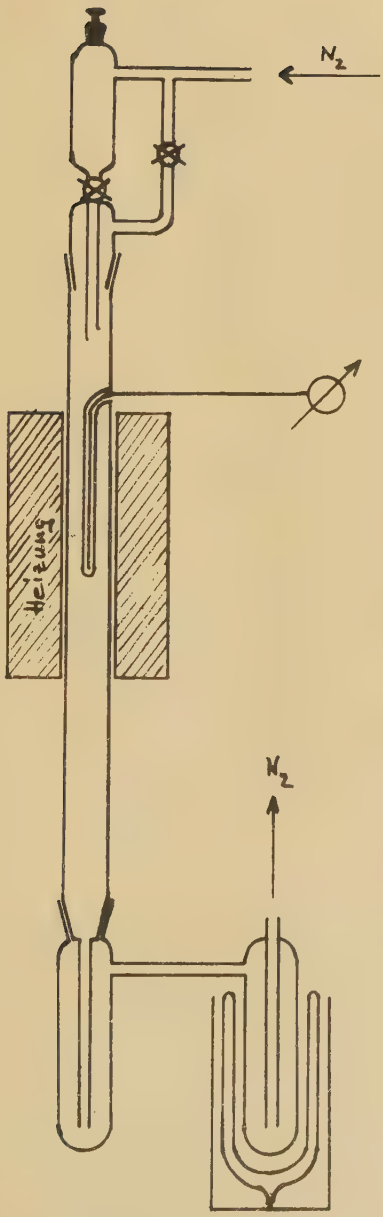


Abb. 61

glas, und zwei Kühlfallen, die mit einem Polyäthylenschlauch verbunden sind. Die zweite Kühlfalle ist umgekehrt geschaltet, um Verstopfungen zu vermeiden, und wird in einem Dewar-Gefäß mit Trockeneis/Methanol gekühlt. In die Rohrachse ist mit seitlichem Eintritt von oben bis zur halben Rohrlänge ein unten geschlossenes Glasrohr eingeschmolzen, das ein Thermoelement aus Eisen-Konstantan enthält, die Temperaturanzeige erfolgt über ein umgeeichtes Voltmeter.

Die Heizung besteht aus einem über das Pyrolyserohr geschobenen Rohr aus V-4-A-Stahl mit isolierter Heizwicklung (30 cm Länge), die Heizleistung wird über einen Schiebewiderstand geregelt.

Alle Schliffe sind mit einer Paste aus KWS-Schliffett und Graphit gefettet.

Die Anzeige des Thermoelements wurde mit Hilfe eines Hochtemperaturthermometers in einem Metallbad überprüft.

Alle Pyrolysen wurden unter Stickstoff ausgeführt, der mit alkalischer Pyrogallollösung und konz. Schwefelsäure gewaschen und in zwei Trockenturmen mit Natronkalk und Trockenperlen aus Silikagel mit Indikator (Hersteller Firma Carl Roth, Karlsruhe) entwässert wurde.

Zu Beginn des Versuchs wurde zunächst die Substanz in den Tropftrichter gebracht und mit dem Bunsenbrenner aufgeschmolzen. Dann wurde die Apparatur verschlossen, während des Anheizens dreimal evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Der Stickstoffstrom (ca. 1 Blase/sec.) blieb bis zum Ende des Versuchs in Gang. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde der Ester langsam zugetropft (1 Tropfen/sec.) und nach Beendigung des Zutropfens die Heizung ausgeschaltet.

Nach dem Abkühlen der Apparatur auf Zimmertemperatur wurde das Kondensat in Äther aufgenommen und zweimal mit dem gleichen Volumen Wasser ausgeschüttelt. Die Apparatur

wurde von oben mit etwa 500 ccm Äther gespült und dieser zu mehrmaligem Ausschütteln der vorher mit Natriumbicarbonat neutralisierten wäßrigen Phase verwendet. Die Ätherauszüge wurden vereinigt und mit Natriumbicarbonatlösung solange gewaschen, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr bemerkbar war, dann mit Wasser alkalifrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine Vigreux-Kolonne abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Da die durch Pyrolyse erhaltenen Produkte bei Zimmertemperatur nicht haltbar waren (Autoxydation, Polymerisation), wurden sie sofort nach der Destillation in eine Kältezelle gebracht und bei -50° aufbewahrt.

Der während der Pyrolyse im Rohr abgeschiedene Kohlenstoff wurde durch Einblasen von Luft bei 500° quantitativ oxydiert. Andere Reinigungsmethoden (z.B. Chromschwefelsäure usw.) wurden peinlichst vermieden und waren auch nicht notwendig.

2. Reduktionen mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

Die für die Reduktionen verwendete Apparatur (Reduktionsgefäß mit Rührwerk und Tropftrichter) ist in der Dissertation U. Wörffel [2] beschrieben.

Die Reduktionen wurden bei -80° nach der Methode von W. Hückel und H. Bretschneider [3] ausgeführt, bei der Tetralin nicht angegriffen wird [1].

Im Reduktionsgefäß wurden unter Stickstoff 100 - 200 ccm Ammoniak kondensiert und entweder zunächst das Natrium darin gelöst und dann die Substanz in abs. Äther langsam zugetropft (Methode 1), oder zunächst die Substanz in abs. Äther zugetropft und dann das Natrium in kleinen Stücken zugegeben (Methode 2). Nach Beendigung der Reduktion wurde trockenes, fein gepulvertes Ammoniumchlorid bis zur

Entfärbung der blauen Lösung zugefügt und das Ammoniak nach der Entfernung des Kältebades (Trockeneis/Methanol) bei Zimmertemperatur abgedampft. Der feste Rückstand wurde in Wasser gelöst, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, der Auszug mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine Vigreux-Kolonne abgezogen, der Rückstand im Vakuum destilliert und das Destillat im Kühlschrank verwahrt.

3. Zur Gaschromatographie der Hexaline und Octaline.

Die gaschromatographische Untersuchung der Hexaline und der Octaline erfolgte unter gleichen Bedingungen:

Perkin-Elmer Fraktometer Modell 116 E, K-Säule aus Polyäthylenglycol (30 % auf Chromosorb R), Länge 6 m, Durchmesser ca. 4 mm, Temperatur 175°, Empfindlichkeit 2, Trägergas Helium, 2,5 at. Die Substanzen wurden ohne Lösungsmittel aufgegeben (3 - 5 µl).

Die Bezeichnung der Hexaline (X, 1 - 5) erfolgt nach der Reihenfolge im Gaschromatographen (vgl. Abb. 62 und Tab. 42):

Hexaline	Retentionszeit: (min.)
X	35 - 50
1	51
2	59
3	65,5
4	68
5	74,5
Tetralin	111

Tabelle 42

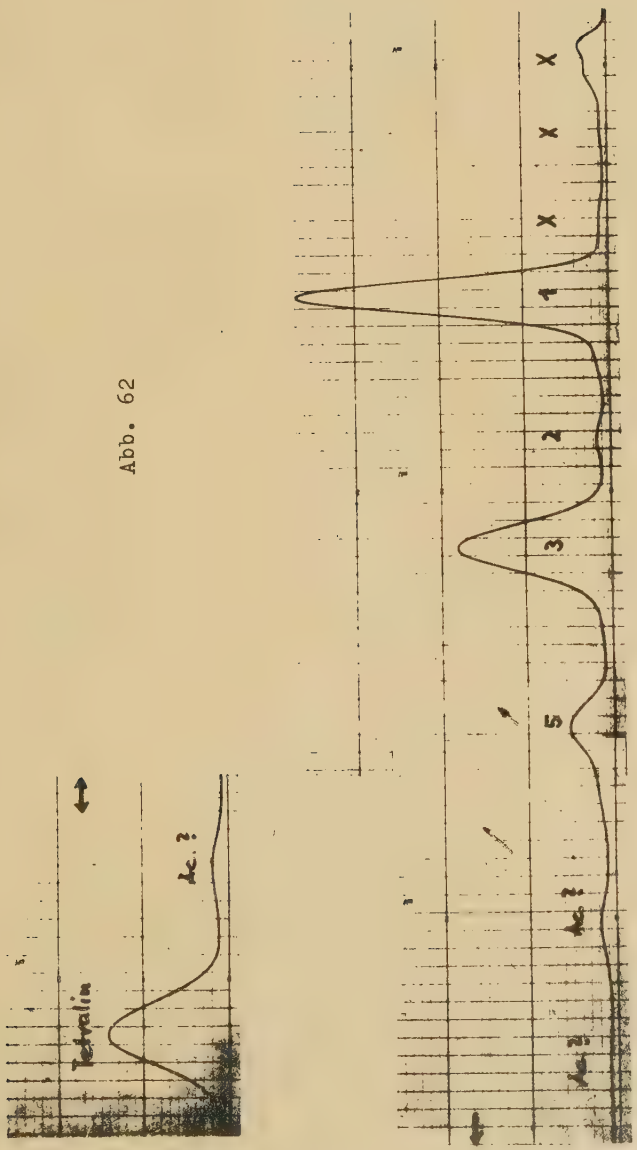


Abb. 62

Zur Identifizierung der Octaline dienten Reinsubstanzen und Octalingemische, die Herr Dipl.-Chem. H. Waiblinger (Pharm.-chem. Institut der Universität Tübingen) in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte.

Ein Beispiel für die Trennung eines Gemisches von fünf Octalinen zeigt Abb. 63:

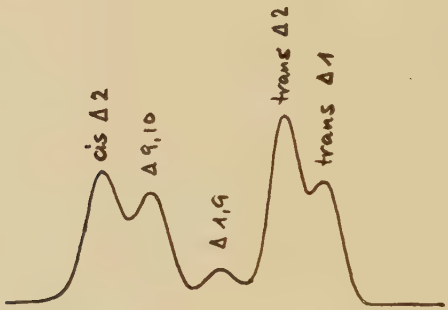


Abb. 63

Es sind enthalten:	Ret.-Zeit (min.)
trans-Δ^1-Octalin	41
trans-Δ^2-Octalin	43
$\Delta^{1,9}$-Octalin	46
$\Delta^{9,10}$-Octalin	49
cis-Δ^2-Octalin	51

Die quantitative Zusammensetzung der Gemische wurde planimetrisch ermittelt, die Übereinstimmung der Komponenten hinsichtlich ihrer Wärmeleitfähigkeit mit einem Testgemisch aus Octalinen und Tetralin bekannter Zusammensetzung überprüft (s. Tab. 43):

Substanz	Eingewogen mg	%	Planimetriert %
Octaline ($\Delta^{1,9}$ + $\Delta^{9,10}$)	250,54	52	50,5
Tetralin	229,6	48	49,5

Tabelle 43

Die Übereinstimmung war demnach ausreichend.

4. Ultraviolettspektren.

Die Aufnahme der Ultraviolettspektren erfolgte mit dem Spektralphotometer PMQ II der Firma Carl Zeiss in Oberkochen. Als Lösungsmittel diente n-Hexan "zur UV-Spektroskopie" (Merck).

5. Infrarotspektren.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Spektralphotometer Beckman IR 4 mit NaCl-Prisma. Die Substanzen wurden ohne Lösungsmittel in NaCl-Küvetten vermessen.

II. Ausgangssubstanzen.

Die zur Pyrolyse eingesetzten Decalindiol-diacetate wurden nach den unter A VII beschriebenen Methoden in größeren Mengen dargestellt und mit einer Ausnahme durch Destillation im Vakuum gereinigt. Die Bezeichnung der Diacetate mit den Ziffern I - VI leitet sich von der Bezeichnung der Diole I - VI ab.

1. trans-Diacetat I wurde nicht in größerer Menge dargestellt, da sich die Pyrolyse erübrigte (vgl. Theor. Teil).

2. trans-Diacetat II, Schmp. 93 - 94°.

Aus 30 g trans-Diol II, Schmp. 166 - 167°, mit 30 ccm Essigsäureanhydrid.

Sdp.$_{10}$ 169 - 170°, 40 g (90 %), Schmp. 92 - 94°.

3. trans-Diacetat III, Schmp. 116 - 117°.

Aus 5 g trans-Diol III, Schmp. 159 - 160°, mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 2,5 g wasserfreiem Natriumacetat.

Schmp. 114 - 116°, 7 g (95 %).

4. meso-cis-Diacetat IV, Schmp. 73 - 73,5°.

Aus 100 g meso-cis-Diol IV, Schmp. 93 - 94°, mit 200 ccm Essigsäureanhydrid (heftige Reaktion).

Sdp.$_{10}$ 167 - 168°, 135 g (90 %), Schmp. 64 - 72°, aus Äthanol Schmp. 73 - 73,5°.

5. meso-cis-Diacetat V, Schmp. 51 - 52°.

Aus 5 g meso-cis-Diol V, Schmp. 127 - 128°, mit 5 ccm Acetylchlorid in 50 g Pyridin.

Sdp.$_{12}$ 170 - 171°, 7,5 g (100 %).

6. rac. cis-Diacetat VI, Schmp. 69 - 70°.

Aus 25 g rac. cis-Diol VI, Schmp. 156,5 - 157,5°, mit 50 ccm Essigsäureanhydrid.

$Sdp._{12}$ 172 - 173°, 25 g (62 %), Schmp. 69 - 71°.

III. Vorversuch zur Wasserabspaltung aus Decalindiolen.

Dieser Versuch diente zur Orientierung über den Verlauf der Abspaltung in saurem Medium.

5 g eines Diolgemisches (Diol II, V und VI) wurden mit 1 g ß-Naphthalinsulfonsäure [60] verrieben und in einer kleinen Destillationsapparatur im Ölbad langsam erhitzt. Bei 150° setzte eine heftige Reaktion ein; mit dem abgespaltenen Wasser destillierte ein gelbliches Öl über. Die Temperatur wurde noch auf 200° gesteigert und nach dem Abkühlen der Rest des Abspaltungsprodukts mit Wasserdampf übergetrieben. Der Kohlenwasserstoff wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Farbloses Öl, $Sdp._{12}$ 73°, $n_D^{23} = 1{,}5087$.

Im UV-Spektrum (s. Abb. 18) waren Maxima bei 236 - 237 mμ (ε = 2260; trans-konjugierte Doppelbindungen), bei 266 mμ (ε = 450), 274 mμ (ε = 460; Tetralin) und 284 mμ , 286 mμ (Naphthalin) erkennbar. Der Tetralingehalt ist demnach sehr hoch. Eine starke Schulter bei 255 mμ deutet auf das Vorhandensein von Dienen mit cis-konfigurierten Doppelbindungen hin.

60) Vorschrift nach S.F. Birch, R.A. Dean und N.J. Hunter, J.Org. Chem. 23, 1026 [1958].

IV. Versuche zur Pyrolyse der Decalindioldiacetate-1,4 und Reduktion der Hexaline mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

Die Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitung der Produkte sind in Abschn. I beschrieben, die Ausgangsstoffe in Abschn. II aufgeführt.

1. trans-Diacetat II, Schmp. 92 - 94°.

a) Pyrolyse bei 460°.

Aus 20 g Diacetat entstanden 8 g (76 %) Hexalingemisch, $Sdp._{12}$ 75 - 80°, n_D^{20} = 1,5311.

Im UV-Spektrum war ein breites Maximum bei 266 mμ (ε = 2900; cis-Konjugation) und ein weiteres bei 274 mμ (ε = 2540; Tetralin, stark überhöht) zu sehen.

Gaschromatographische Analyse:

		Ohne Tetralin
Hexaline X + 1	4 %	8 %
Hexalin 3	42 %	84 %
Hexalin 5	4 %	8 %
Tetralin	50 %	

b) Reduktion des Pyrolysats:

3 g Substanz in 15 ccm abs. Äther wurden nach Methode 1 mit 1 g Natrium in 200 ccm flüssigem Ammoniak reduziert. Da sich die Lösung bereits während des Zutropfens der Substanz entfärbte, wurden noch 5 g Natrium hinzugefügt, worauf die blaue Farbe wieder auftrat und bis zum Ende des Versuchs bestehen blieb. Die Aufarbeitung erfolgte nach 1 Std. mit 30 g Ammoniumchlorid.

1,5 g (50 %), farbloses Öl, $Sdp._{12}$ 73 - 80°.

Gaschromatographische Analyse:

		Ohne Tetralin
trans-Δ^1-Octalin	3 %	6,5 %
trans-Δ^2-Octalin	1,5 %	3 %
$\Delta^{1,9}$-Octalin	28 %	61 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	13,5 %	29,5 %
Tetralin	54 %	

2. trans-Diacetat III, Schmp. 114 - 116°.

Pyrolyse bei 410°.

7 g Diacetat ergaben 3 g (81 %) Hexalingemisch, $Sdp._{12}$ 71 - 81°.

Im UV-Spektrum (s. Abb. 20) war nur ein Maximum bei 266 - 267 mμ erkennbar (ε = 7870; cis-Konjugation), Tetralin ist durch eine Schulter angedeutet.

Gaschromatographische Analyse (s. Abb. 64):

		Ohne Tetralin
Hexaline X + 1	1 %	1,5 %
Hexalin 3	72 %	91 %
Hexalin 5	6 %	7,5 %
Tetralin	21 %	

Die Zusammensetzung des Pyrolysats ist also die gleiche wie bei Ansatz 1, nur das Verhältnis der einzelnen Komponenten ist verschieden.

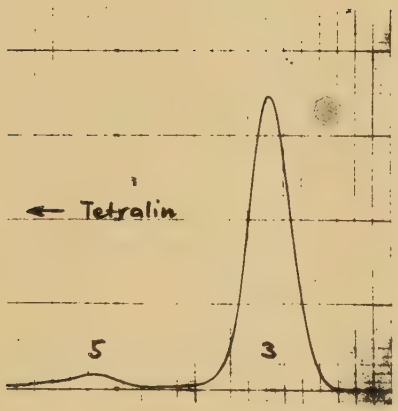


Abb. 64
Fraktogramm Ansatz 2
(ohne Tetralin und Hexaline X + 1)

3. meso-cis-Diacetat IV, Schmp. 73 - 73,5°.

Pyrolyse bei 360°.

Das Pyrolysat aus 15 g Diacetat ergab bei der Destillation nur zwei Tropfen Substanz, $Sdp._{12}$ 78 - 80°, der Rückstand erwies sich als unverändertes Diacetat. Im Gaschromatogramm (s. Abb. 62 Abschn. I) waren außer den Hexalinen X, 1 - 3, 5 und Tetralin drei neue Komponenten sichtbar, die möglicherweise Octalylacetate sind. Die planimetrisch ermittelte Zusammensetzung des Gemisches war

		Ohne Tetralin und Acetate
Hexaline X	4,5 %	6 %
Hexalin 1	33 %	45,5 %
Hexalin 2	1,5 %	2,5 %

Hexalin 3	25 %	34,5 %
Hexalin 5	8,5 %	11,5 %
Acetate (?)[x]	4,5 %	
Tetralin	23 %	

x) Ret.-Zeit 85, 94 und 103 min.

Die geringe Ausbeute machte weitere Untersuchungen unmöglich. Die Pyrolysetemperatur von 360° stellt demnach die untere Grenze dar, bei der noch eine Reaktion möglich ist.

4. meso-cis-Diacetat IV, Schmp. 73 - 73,5°.

a) Pyrolyse bei 385°.

Aus 30 g Diacetat entstanden 6 g (38 %) Hexalingemisch, 15 g Ester wurden unverändert zurückgewonnen.
$Sdp._{12}$ 72 - 76°.

Im UV-Spektrum $\lambda_{max.}$ bei 262 - 266 mμ (ε = 2730; cis-Konjugation), Tetralin war nicht erkennbar.

Gaschromatographische Analyse:

		Ohne Tetralin
Hexaline X	1,5 %	1,5 %
Hexalin 1	15,5 %	17 %
Hexalin 2	2 %	2 %
Hexalin 3	70 %	77,5 %
Hexalin 5	2 %	2 %
Tetralin	9 %	

b) Reduktion des Pyrolysats.

3 g Substanz in 15 ccm abs. Äther wurden nach Methode 1 mit 1 g Natrium in 100 ccm flüssigem Ammoniak reduziert. Wie bei Ansatz 1 war wieder die Zugabe von weiteren 5 g Natrium notwendig, um die blaue Farbe der Lösung bis zum Ende des Versuchs zu erhalten. Nach der Auf-

arbeitung mit 20 g Ammoniumchlorid resultierten 1,5 g (50 %) Octalingemisch, $Sdp._{12}$ 73 - 75°, der Rest blieb als Polymerisat im Destillationskolben.

Gaschromatographische Analyse (s. Abb. 65):

		Ohne Tetralin
trans-Δ^1-Octalin	5,5 %	6 %
trans-Δ^2-Octalin	4 %	4,5 %
$\Delta^{1,9}$-Octalin	52 %	57 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	21,5 %	23,5 %
Hexalin 1	3 %	3,5 %
Hexalin 2	2 %	2 %
Hexalin 3	3 %	3,5 %
Tetralin	9 %	

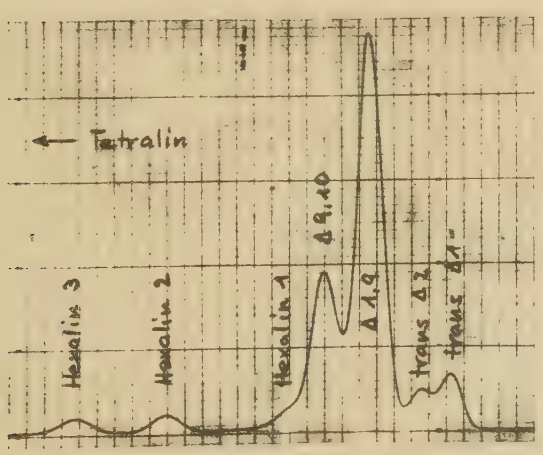


Abb. 65
Fraktogramm Octaline + Hexaline.

In einem zweiten Versuch wurden 2 g Pyrolysat in 15 ccm abs. Äther und 200 ccm flüssigem Ammoniak mit 1 g Natrium nach Methode 2 reduziert und nach 10 Min. mit Ammoniumchlorid aufgearbeitet.

Ausbeute 1,2 g (60 %), $Sdp._{12}$ 69 - 71°.

Die gaschromatographische Analyse ergab, entsprechend der kürzeren Reaktionsdauer, einen etwas höheren Anteil an unveränderten Hexalinen:

		Ohne Tetralin
trans-Δ^1-Octalin	5 %	5,5 %
trans-Δ^2-Octalin	4 %	4,5 %
$\Delta^{1,9}$-Octalin	48 %	53,5 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	21 %	23,5 %
Hexalin 1	5 %	5,5 %
Hexalin 2	2 %	2,5 %
Hexalin 3	4,5 %	5 %
Tetralin	10,5 %	

5. meso-cis-Diacetat IV, Schmp. 73 - 73,5°.

Pyrolyse bei 410°.

a) 14 g Diacetat ergaben 2,5 g (34 %) Hexalingemisch, $Sdp._{12}$ 70 - 84°, 4 g Diacetat blieben unverändert.

Im UV-Spektrum (s. Abb. 21) $\lambda_{max.}$ bei 262 mμ (ε = 4950; cis-Konjugation), Tetralin ist bei 274 mμ schwach angedeutet.

Gaschromatographische Analyse (s. Abb. 66):

		Ohne Tetralin
Hexaline X	3 %	3,3 %
Hexalin 1	28 %	32 %
Hexalin 3	51,5 %	59 %
Hexalin 5	5 %	5,7 %
Tetralin	12,5 %	

Dieses Gemisch wurde nicht reduziert, sondern für einen Umlagerungsversuch verwendet (vgl. Abschn. VI).

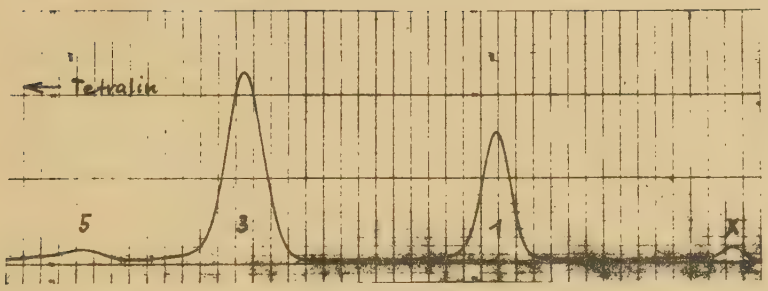


Abb. 66
Gaschromatogramm Ansatz 5 a).

b) In einem zweiten Ansatz unter den gleichen Bedingungen entstand ein Gemisch der Zusammensetzung

		Ohne Tetralin
Hexaline X	2,5 %	3 %
Hexalin 1	12 %	13,5 %
Hexalin 3	64,5 %	74 %
Hexalin 5	8,5 %	9,5 %
Tetralin	12,5 %	

Im UV-Spektrum war $\lambda_{max.}$ entsprechend dem geringeren Gehalt an Hexalin 1 etwas nach längeren Wellen verschoben (264 - 266 mμ , ε = 4100).

Dien-Zahl:

29 mg Substanz, Verbrauch 3,25 ccm 0,1 n Natriumthiosulfat, entsprechend 21,75 mg = 75 % an cis-konjugiertem Dien. Dieser Wert stimmt mit dem planimetrisch ermittelten Gehalt an Hexalin 1 + 3 (76,5 %) gut überein.

Dieses Gemisch wurde ebenfalls nicht reduziert, sondern im präparativen Maßstab gaschromatographisch getrennt (s. Abschn. V).

Dien-Addukt mit Maleinsäureanhydrid:

1 g Substanz wurde mit 1,5 g Maleinsäureanhydrid in 20 ccm abs. Benzol 140 Stdn. lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel das Addukt (300 mg) als weißer, amorpher Niederschlag aus. Schmp. 265° (Zersetzung).

6. meso-cis-Diacetat IV, Schmp. 73 - 73,5°.

a) Pyrolyse bei 460°.

Aus 15 g Diacetat entstanden 6 g (75,5 %) Hexalingemisch, $Sdp._{12}$ 73 - 81°.

Im UV-Spektrum $\lambda_{max.}$ bei 266 mμ (ε = 3280; cis-Konjugation) und 273 mμ (ε = 2870; Tetralin, stark überhöht).

Gaschromatographische Analyse (s. Abb. 67):

		Ohne Tetralin
Hexaline X + 1	8 %	12,5 %
Hexalin 2	0,5 %	0,5 %
Hexalin 3	43,5 %	67,5 %
Hexalin 5	12,5 %	19,5 %
Tetralin	35,5 %	

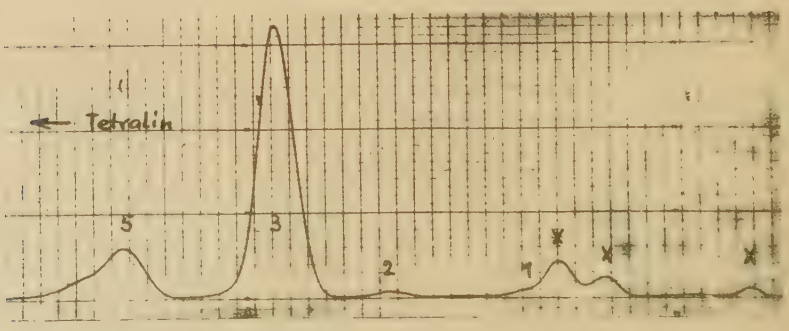


Abb. 67
Fraktogramm Ansatz 6 a).

Ein Teil des Gemisches wurde für einen Umlagerungsversuch verwendet (s. Abschn. VI).

b) Reduktion des Pyrolysats.

1 g Substanz wurde in 10 ccm abs. Äther und 50 ccm flüssigem Ammoniak mit 200 mg Natrium nach Methode 2 reduziert und nach 3 Min. mit Ammoniumchlorid aufgearbeitet. Ausbeute 0,8 g (80 %), $Sdp._{12}$ 72 - 80°.

Gaschromatographische Analyse (s. Abb. 68):

		Ohne Tetralin
trans-Δ^1-Octalin	2,5 %	4 %
trans-Δ^2-Octalin	2 %	3,5 %
$\Delta^{1,9}$-Octalin	15,5 %	26 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	12,5 %	21 %
Hexalin 2	0,5 %	0,5 %
Hexalin 3	19,5 %	32,5 %
Hexalin 5	7,5 %	12,5 %
Tetralin	40 %	

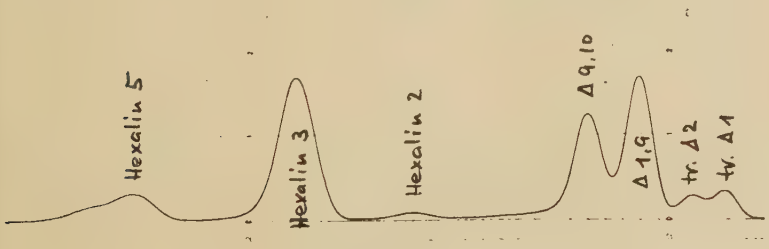


Abb. 68
Fraktogramm Ansatz 6 b).

7. meso-cis-Diacetat V, Schmp. 51 - 52°.

a) Pyrolyse bei 410°.

7 g Diacetat ergaben nach der Pyrolyse 2,2 g (61 %) Kohlenwasserstoff, $Sdp._{12}$ 72 - 83°.

Im UV-Spektrum $\lambda_{max.}$ bei 265 - 266 mμ (ε = 4300, cis-Konjugation), Tetralin war nicht zu erkennen.

Gaschromatographische Analyse:

		Ohne Tetralin
Hexalin 1	11 %	12 %
Hexalin 3	79 %	88 %
Tetralin	10 %	

b) Reduktion des Pyrolysats.

1 g Substanz wurde in 10 ccm abs. Äther und 50 ccm flüssigem Ammoniak mit 0,5 g Natrium nach Methode 2 reduziert und nach 10 Min. aufgearbeitet. Ausbeute 0,7 g (70 %), $Sdp._{14}$ 75 - 85°.

Gaschromatographische Analyse:

		Ohne Tetralin
trans-Δ^1-Octalin	6 %	7,5 %
trans-Δ^2-Octalin	4 %	5 %
$\Delta^{1,9}$-Octalin	44 %	55 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	22 %	27,5 %
Hexalin 3	4 %	5 %
Tetralin	20 %	

Dieser Versuch, bei dem außer den Hexalinen 1, 3 und Tetralin keine Nebenprodukte auftraten, läßt deutlich erkennen, daß die Natriumadditionsverbindungen der beiden Hexaline umgelagert werden. Die Summe der Prozentzahlen für Δ^1- und Δ^2-Octalin, sowie für $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Octalin unter Berücksichtigung des nicht umgesetzten Hexalins 3 stimmen mit den unter a) ermittelten Werten für Hexalin 1, bzw. 3 gut überein.

8. rac. cis-Diacetat VI, Schmp. 69 - 70°.

a) Pyrolyse bei 460°.

24 g Diacetat ergaben 12,5 g (100 %) Hexalingemisch,

$Sdp._{12}$ 75 - 79°.

Im UV-Spektrum (s. Abb. 19) $\lambda_{max.}$ bei 266 mμ (ε = 2770; cis-Konjugation) und 274 mμ (ε = 2590, Tetralin, stark überhöht).

Gaschromatographische Analyse:

		Ohne Tetralin
Hexaline X + 1	3 %	8,5 %
Hexalin 3	30 %	86 %
Hexalin 5	2 %	5,5 %
Tetralin	65 %	

b) Reduktion des Pyrolysats.

Die Reduktion dieses Kohlenwasserstoffgemisches wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, um den Einfluß der Reduktionsmethode auf die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts zu studieren.

ba) 3 g Substanz in 15 ccm abs. Äther wurden nach Methode 1 mit 6 g Natrium in 200 ccm flüssigem Ammoniak umgesetzt. Versuchsdauer 3 Stdn.

Ausbeute 1,8 g (60 %), $Sdp._{12}$ 73 - 79°.

Gaschromatographische Analyse (s. Abb. 69):

		Ohne Tetralin
trans-Δ^1-Octalin	2 %	6,5 %
trans-Δ^2-Octalin	1 %	3 %
$\Delta^{1,9}$-Octalin	20 %	64,5 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	8 %	26 %
Tetralin	69 %	

bb) 3 g Hexalingemisch wurden in 15 ccm abs. Äther und 300 ccm flüssigem Ammoniak mit 6 g Natrium nach Methode 2 umgesetzt (1 Std.).

Ausbeute 2,5 g (83 %), $Sdp._{12}$ 73 - 79°.

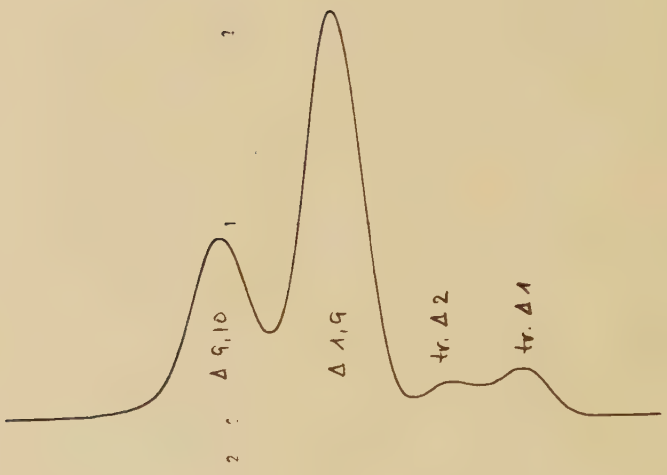


Abb. 69
Fraktogramm Ansatz 8 ba) ohne Tetralin.

Gaschromatographische Analyse:

		Ohne Tetralin
trans-Δ^1-Octalin	1,5 %	4,5 %
trans-Δ^2-Octalin	1 %	3 %
$\Delta^{1,9}$-Octalin	18 %	53,5 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	13 %	39 %
Tetralin	66,5 %	

bc) 2 g Substanz wurden in 15 ccm abs. Äther und 300 ccm flüssigem Ammoniak mit 0,5 g Natrium nach Methode 2 reduziert und bereits nach 10 Min. aufgearbeitet.

Ausbeute 1,2 g (60 %), Sdp.$_{12}$ 74 - 80°.

Gaschromatographische Analyse:

		Ohne Tetralin
trans-Δ^1-Octalin	2 %	6 %
trans-Δ^2-Octalin	1 %	3 %

$\Delta^{1,9}$-Octalin	11,5 %	36 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	13 %	41 %
Hexalin 3	3 %	9 %
Hexalin 5	1,5 %	5 %
Tetralin	68 %	

9. Gemisch aus sechs Diacetaten.

a) Pyrolyse bei 410°.

23 g Substanz ergaben 10 g (82,5 %) Hexalingemisch, $Sdp._{12}$ 72 - 83°.

Im UV-Spektrum $\lambda_{max.}$ bei 266 mμ (ε = 4770; cis-Konjugation), Tetralin ist durch eine Schulter bei 274 mμ angedeutet.

Gaschromatographische Analyse (s. Abb. 70):

		Ohne Tetralin
Hexaline X	2 %	2,5 %
Hexalin 1	4,5 %	6 %
Hexalin 3	65 %	85 %
Hexalin 5	5 %	6,5 %
Tetralin	23,5 %	

Das Gemisch entspricht demnach in seiner Zusammensetzung den Pyrolysaten aus den reinen Diaceten.

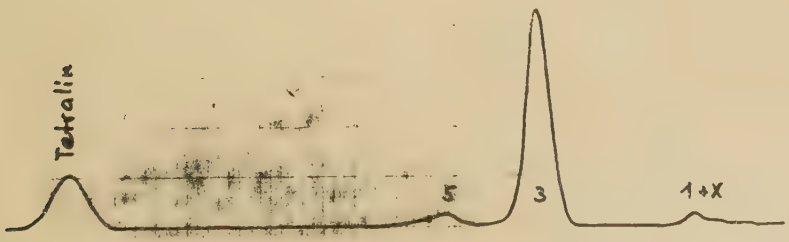


Abb. 70
Fraktogramm Ansatz 9a).

b) Pyrolyse bei 510°.

Aus 19 g Diacetatgemisch entstanden 10 g (100 %) Kohlenwasserstoff, $Sdp._{12}$ 72 - 78°.

Im UV-Spektrum (s. Abb. 22) war ein breites Maximum bei 247 - 251 mμ zu sehen (ε = 3220), der Tetralingehalt macht sich durch ein deutliches Maximum bei 274 mμ bemerkbar.

Nach dem Gaschromatogramm (s. Abb. 71) waren als Hauptprodukte Hexalin 3 und Tetralin entstanden, Hexalin 5 ist ebenfalls nachweisbar und Hexalin 1 durch eine Schulter angedeutet. Die Komponenten X, die auch in den anderen Pyrolysaten in geringer Menge enthalten sind, treten hier wesentlich deutlicher hervor. Daneben sind aber auch noch weitere Komponenten zu sehen, die nicht identifiziert werden konnten. Im wesentlichen ist die Zusammensetzung jedoch die gleiche wie im Pyrolysat a).

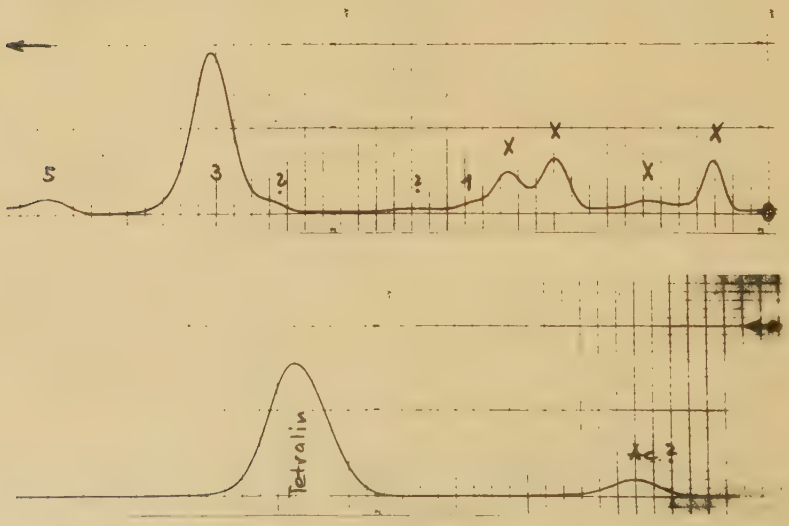


Abb. 71
Fraktogramm Ansatz 9b).

V. Präparative Trennung eines Hexalingemisches; $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalin, $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin und $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin.

Die präparative Trennung wurde mit einem Rubarth-Fraktometer [x] an einer K-Säule aus Polyäthylenglycol vom mittleren Molekulargewicht 4000 (20 % auf Kieselgur), Länge 8 m, Durchmesser 9 mm, bei 170° ausgeführt. Trägergas war Wasserstoff, Strömungsgeschwindigkeit 150 ccm/min. Empfindlichkeitseinstellung 10.

Vom nach Ansatz IV, 5 b) erhaltenen Pyrolysat wurden zehnmal je 0,3 ccm aufgegeben und in vier Fraktionen aufgefangen:

1. Hexalin 1 ($\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalin)
2. Hexalin 3 ($\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin)
3. Hexalin 5 ($\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin)
4. Tetralin.

Die einzelnen Fraktionen wurden gaschromatographisch auf Reinheit geprüft.

1. $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalin.

Der Kohlenwasserstoff fiel nur in geringer Menge an und polymerisierte an der Luft sehr schnell. Er erwies sich bei sofort nach der Isolierung durchgeführter Analyse als gaschromatographisch einheitlich. Im UV-Spektrum (s. Abb. 72) ist nur ein Maximum bei 261 - 262 mμ (ε = 6850) zu sehen, dessen Lage der Absorption cis-konfigurierter Doppelbindungen entspricht.

---

x) Die Trennung wurde im Org.-Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt. Herrn Dozent Dr. E. Bayer und Herrn Dr. G. Wahl danke ich für die Überlassung des Geräts und technische Unterstützung.

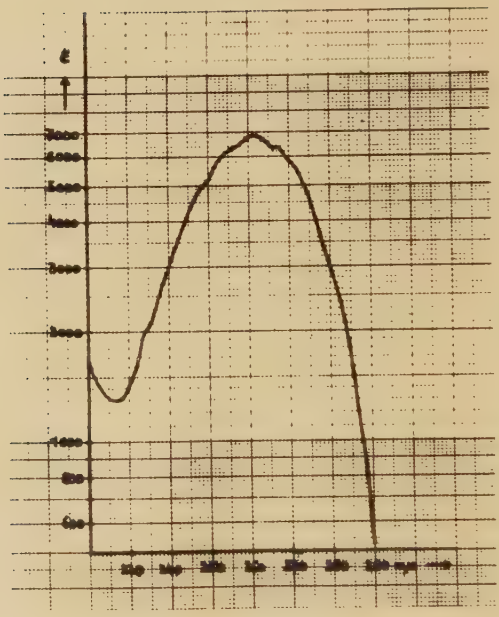


Abb. 72
UV-Spektrum von $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalin.

Dien-Zahl:

58,7 mg Substanz, Verbrauch 3,82 ccm 0,1 n Natriumthiosulfat, entsprechend 25,6 mg = 43,6 % cis-konjugiertem Dien.

Dieser Wert ist, ebenso wie auch der Extinktionskoeffizient (6850), wohl wegen der großen Neigung der Substanz zur Polymerisation zu niedrig. Mit dem Faktor $100/43,6 = 2,29$ multipliziert, erreicht ε mit 15700 die für konjugierte Diene charakteristische Größe (10000 - 20000) [39].

2. $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin.

Von diesem Dien wurden 1,1 g erhalten. Es polymerisierte ebenfalls sehr schnell. Sofort nach der Reindarstellung analysiert, erwies es sich als gaschromatographisch einheitlich. Nach einmaligem Destillieren über Natrium aus einer Mikroapparatur war Tetralin gaschromatographisch nachweisbar. Sdp.$_{12}$ 76,5°.

Im UV-Spektrum (s. Abb. 73) $\lambda_{max.}$ bei 266 mμ (ε = 6700), entsprechend der Lage für cis-konjugierte Diene.

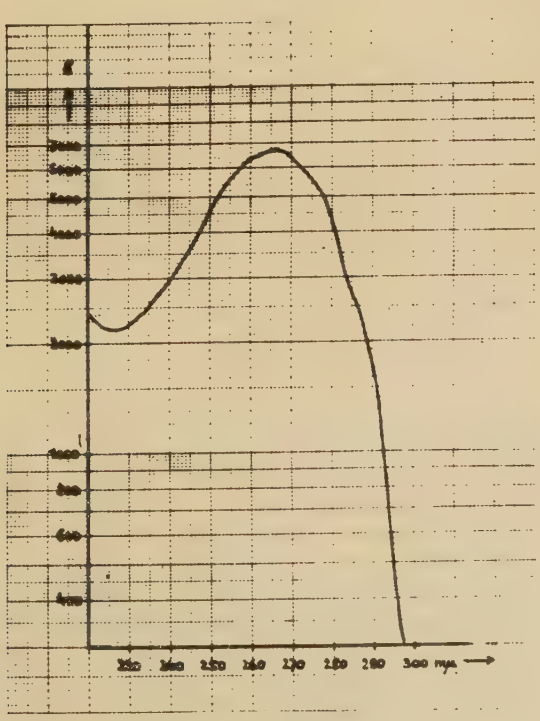


Abb. 73
UV-Spektrum von $\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin.

Dien-Zahl:

52,1 mg Substanz, Verbrauch 6,78 ccm 0,1 n Natriumthiosulfat, entsprechend 45,4 mg = 87,1 % an cis-konjugiertem Dien. Auch hier dürfte der zu niedrige Wert durch Polymerisation und Oxydation zu Tetralin zu erklären sein.

Hydrierzahl:

12,86 mg in 10 ccm Eisessig addierten mit 87,2 mg Platindioxyd (Heraeus) 4,8 ccm Wasserstoff. Temperatur 23,5°, Luftdruck 732,6 Torr.

Theoretischer Verbrauch für 1 $\mathcal{F}$: 2,4 ccm H_2, demnach sind 2,00 $\mathcal{F}$ enthalten.

Molrefraktion:

Dichte $d_4^{20} = 0,94155$
Brechungsexponent $n_D^{20} = 1,5214$

M_D	$2\mathcal{F}$	ber.	43,05	
		gef.	43,36	EM_D + 0,31

Die Exaltation von + 0,31 stimmt mit dem von Linstead und Burnop [6] für ihr Hexalin angegebenen Wert von + 0,27 recht gut überein. Deshalb scheint die dort postulierte Formel eines $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalins unwahrscheinlich.

3. $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin.

Dieses Dien konnte nicht rein erhalten werden, da es im Gaschromatographen zu dicht auf das Hexalin 3 folgt. Außerdem enthält es noch einen unbekannten Kohlenwasserstoff, von dem es sich gaschromatographisch nicht trennen läßt.

Nach dem UV-Spektrum (s. Abb. 74) ist das Dien mit dem von W. Hückel und U. Wörffel [1] dargestellten $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin identisch; das für konjugierte Diene mit transkonfigurierten Doppelbindungen charakteristische Maximum bei 237 mμ (ε = 13680) stimmt nach Lage, Form und im Extinktionskoeffizienten mit dem von Wörffel aufgenommenen Spektrum überein. Die Verunreinigung durch Hexalin 3 ist durch ein zweites Maximum bei 264 - 265 mμ deutlich zu erkennen (ε = 1410).

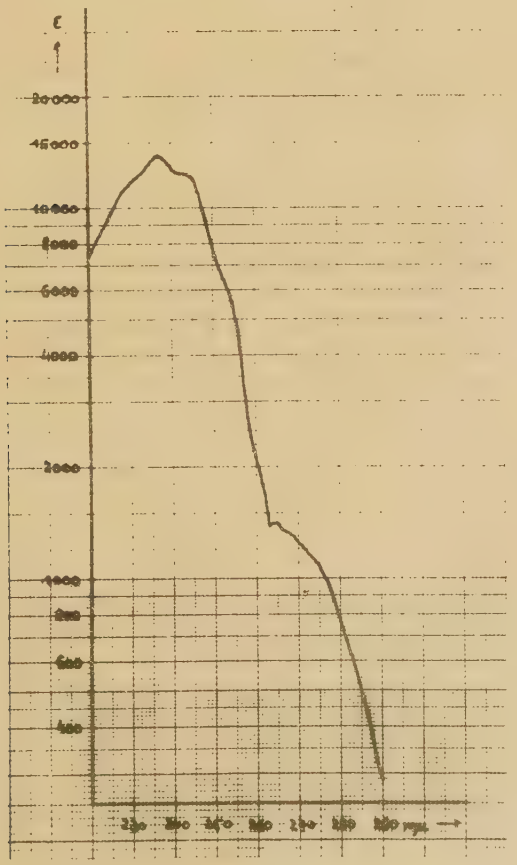


Abb. 74
UV-Spektrum von $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin.

Dien-Zahl:

68,7 mg Substanz, Verbrauch 3,68 ccm 0,1 n Natriumthiosulfat, entsprechend 24,6 mg = 35,8 % cis-konjugiertem Dien.

4. Tetralin.

Die vierte Fraktion wurde gaschromatographisch durch eine Vergleichsanalyse und UV-spektroskopisch als Tetralin identifiziert (s. Abb. 75 und Abb. 76).

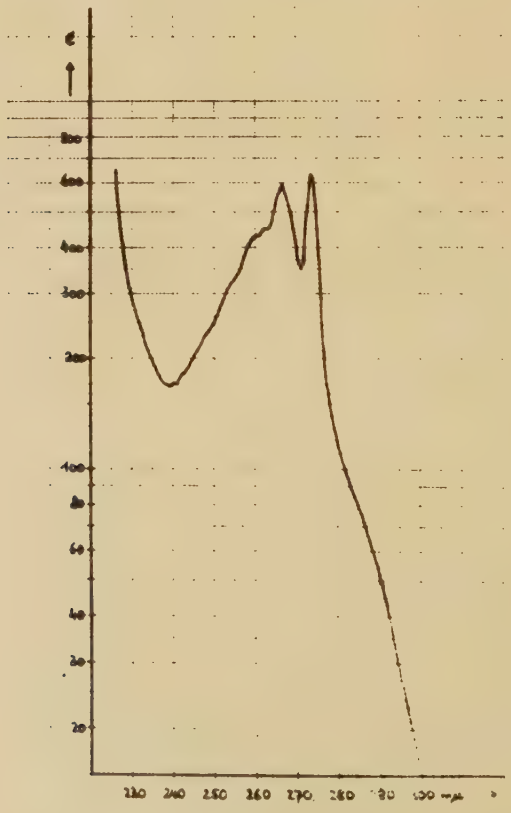


Abb. 75
UV-Spektrum von Tetralin aus Fraktion 4.

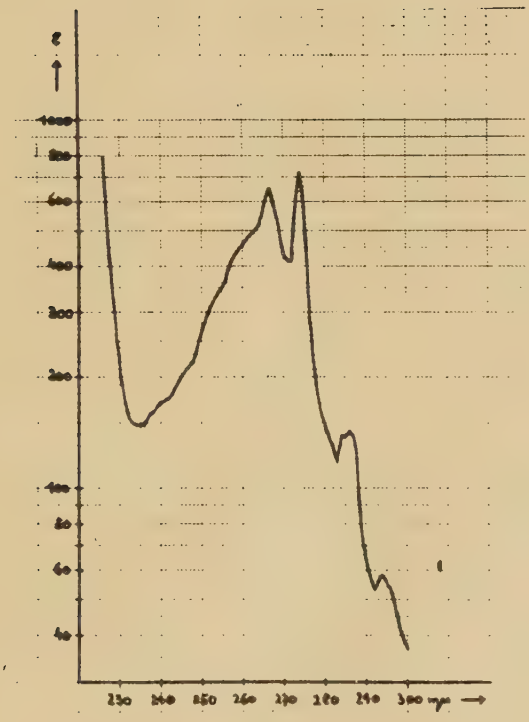


Abb. 76
UV-Spektrum von Tetralin (Riedel de Haën).

In beiden Spektren erscheinen die Maxima bei 266,5 mμ (ε = 590, bzw. 650) und 274 mμ (ε = 630, bzw. 720). Im Vergleichsspektrum mit käuflichem Tetralin (Riedel de Haën) sind außerdem noch die Maxima für Naphthalin bei 284 mμ , 286 mμ und 294 mμ zu erkennen, das sich auch gaschromatographisch nachweisen läßt.

VI. Versuche zur Umlagerung von Hexalinen und Octalinen mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak.

1. Vorversuch.

Im Reduktionsgefäß wurden 100 ccm Ammoniak kondensiert, 0,25 g Natrium darin gelöst und 15 ccm abs. Äther zugetropft. Die tiefblaue Lösung entfärbte sich innerhalb von 30 min. vollständig, wobei ein weißer Niederschlag von Natriumamid entstand.

2. Hexalingemisch aus Ansatz IV, 5 a).

In 50 ccm flüssigem Ammoniak wurden 0,5 g Natrium gelöst, bis zur Entfärbung gerührt (1 Std.), dann 1 g Substanz in 10 ccm abs. Äther zugetropft und nach drei Stdn. mit 10 g Ammoniumchlorid aufgearbeitet. Die Destillation im Vakuum brachte 0,7 g (70 %) Kohlenwasserstoff, $Sdp._{12}$ 70 - 80°.

Gaschromatographische Analyse:

	Ausgangsprodukt	Umlagerungsprodukt
Hexaline X	3 %	2 %
Hexalin 1	28 %	29 %
Hexalin 3	51,5 %	55 %
Hexalin 5	5 %	1,5 %
Tetralin	12,5 %	12,5 %

Demnach war praktisch keine Umlagerung eingetreten.

3. Hexalingemisch aus Ansatz IV, 6 a).

Nach dem unter 2) beschriebenen Verfahren wurden 4 g Substanz mit der aus 1 g Natrium und 300 ccm flüssigem Ammoniak hergestellten Amidlösung behandelt. 2,2 g Kohlenwasserstoff (55 %), $Sdp._{12}$ 74 - 81°.

Gaschromatographische Analyse:

	Ausgangsprodukt	Umlagerungsprodukt
Hexaline X + 1	8 %	6,5 %
Hexalin 2	0,5 %	0,5 %
Hexalin 3	43,5 %	42,5 %
Hexalin 5	12,5 %	12 %
Tetralin	35,5 %	38,5 %

Auch hier hatte also praktisch keine Umlagerung stattgefunden. Damit ist erwiesen, daß mit Natrium in flüssigem Ammoniak nicht die Hexaline umgelagert werden, sondern die Natriumadditionsverbindungen.

4. $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Octalin.

Wie unter 2) beschrieben wurden 2 g eines Gemisches aus $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Octalin mit der entfärbten Lösung von 1 g Natrium in 300 ccm flüssigem Ammoniak gerührt. Ausbeute 1 g Kohlenwasserstoff (50 %), $Sdp._{12}$ 69 - 71°.

Gaschromatographische Analyse (s. Abb. 77):

	Ausgangsprodukt	Umlagerungsprodukt
$\Delta^{1,9}$-Octalin	65 %	61 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	35 %	39 %

Demnach ist eine geringfügige Umlagerung zum $\Delta^{9,10}$-Octalin eingetreten.

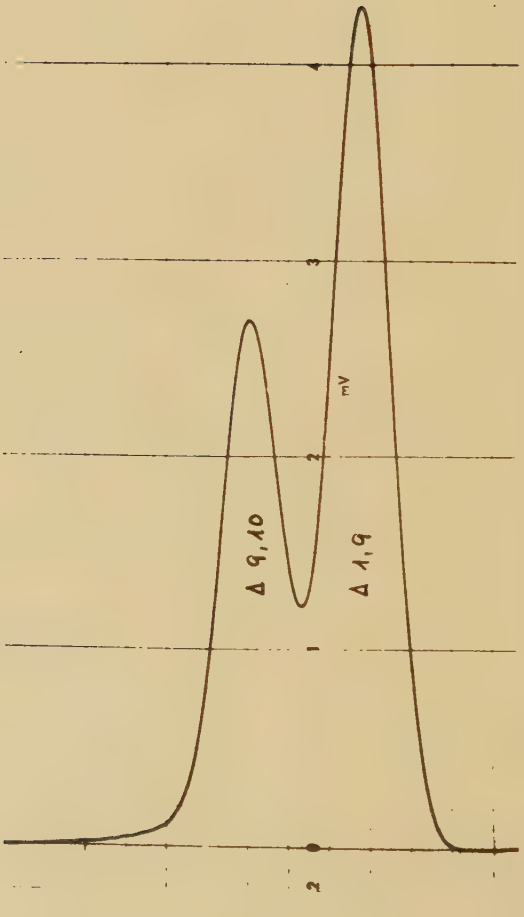


Abb. 77
Fraktogramm Octalingemisch.

VII. Versuche zur Pyrolyse der Decalindioldiacetate-2,3.

1. Decalindiol-2,3.

a) 2,3-Oxido-decalin.

10 g eines Gemisches von cis- und trans-Δ^2-Octalin in 35 ccm Äther wurden bei -10° in eine Lösung von 10 g Benzopersäure in 150 ccm Äther getropft und nach fünfstündigem Rühren bei Zimmertemperatur - die noch merkliche Reaktionswärme wurde durch gelegentliches Kühlen mit Wasser abgeleitet - die entstandene Benzoesäure und die nicht umgesetzte Persäure mit Sodalösung ausgewaschen. Die ätherische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

$Sdp._{12}$ 85 - 97°, 10,5 g (94 %), farbloses Öl.

b) Decalindiole-2,3.

Das Epoxydgemisch wurde in einer Schüttelente mit 200 ccm schwach mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers (pH 3 - 4) 36 Stdn. lang geschüttelt, wobei das Diolgemisch in weißen Kristallen ausfiel. Die Kristalle wurden abgesaugt und zur Entfernung von nicht umgesetztem Octalin und Epoxyd mit Petroläther gewaschen, Schmp. 138 - 154° (9 g). Das wäßrige Filtrat wurde ebenfalls mit Petroläther ausgeschüttelt, dann mit Sodalösung neutralisiert und mit Äther ausgezogen, dieser mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Auszug lieferte noch 2 g Diolgemisch, Schmp. 96 - 118°. Gesamtausbeute 11 g (93,5 %, bezogen auf Epoxyd).

2. Diacetat.

11 g Diolgemisch wurden mit 22 ccm Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat wie üblich acetyliert und das Produkt im Vakuum destilliert.

13 g (79 %), $Sdp._{12}$ 160 - 165°, Schmp. 63 - 78°.

3. Pyrolyse.

12,5 g des Diacetatgemisches wurden bei 410° pyrolysiert und wie üblich aufgearbeitet.

3,5 g (53 %), $Sdp._{12}$ 71 - 83°.

Die gaschromatographische Analyse (s. Abb. 78) ergab:

		Ohne Tetralin
Hexaline X + 1	5,5 %	5,5 %
Hexalin 3	86,5 %	90 %
Hexalin 5	4,5 %	4,5 %
Tetralin	3,5 %	

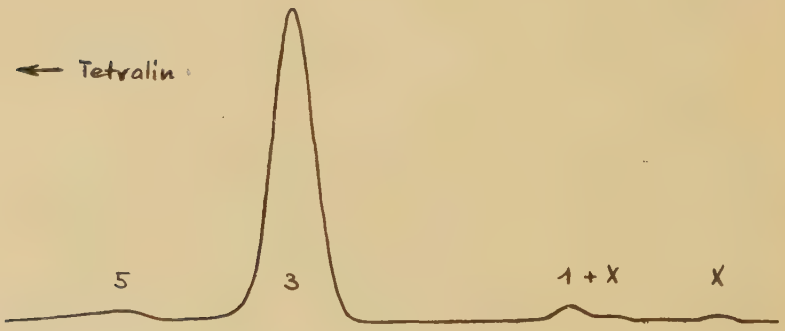


Abb. 78

Demnach waren wieder die gleichen Hexaline entstanden wie bei der Pyrolyse der Decalindiol-diacetate-1,4.

Im UV-Spektrum $\lambda_{max.}$ bei 263 - 266 mμ (ε = 5760; cis-Konjugation) und eine kleine Schulter bei 237 mμ (trans-Konjugation). Der Tetralingehalt ist nicht erkennbar.

4. Reduktion des Pyrolysats.

Wie in Abschnitt I beschrieben, wurde 1 g Pyrolysat in 15 ccm abs. Äther und 100 ccm flüssigem Ammoniak nach Methode 2 mit 0,5 g Natrium reduziert und die Lösung nach 15 min. mit Ammoniumchlorid entfärbt. Die Aufarbeitung führte zu 0,8 g (80 %) Octalingemisch, Sdp.$_{12}$ 69 - 71°.

Im Gaschromatogramm erschienen wieder die gleichen Octaline wie bei den Reduktionen der Pyrolyseprodukte aus den 1,4-Diacetaten (s. Abb. 79):

		Ohne Tetralin
trans-Δ^1-Octalin	8 %	8 %
trans-Δ^2-Octalin	5,5 %	5,5 %
$\Delta^{1,9}$-Octalin	54 %	55 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	31 %	31,5 %
Tetralin	1,5 %	

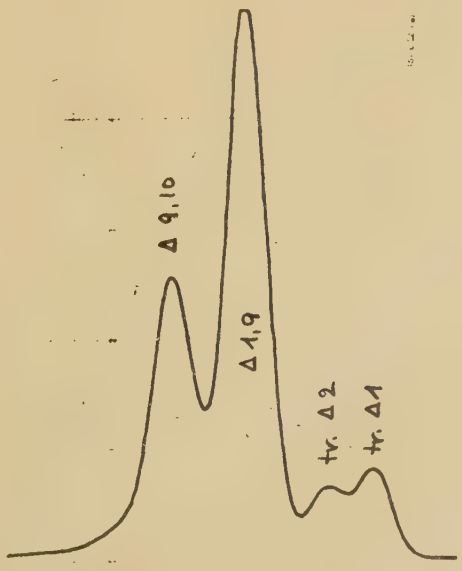


Abb. 79

VIII. Versuche zur Darstellung von $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin aus dem Tosylat des meos-cis-Decalindiols IV.

1. Toluolsulfonat.

5 g meso-cis-Decalindiol-1,4, Schmp. 93 - 94° wurden in 30 g trockenem Pyridin wie üblich mit 12 g p-Toluolsulfochlorid umgesetzt und nach drei Tagen aufgearbeitet. Die Rohausbeute betrug 9,7 g (69 %). Der Ester wurde sofort weiter verarbeitet.

2. Spaltung mit Calciumcarbonat.

4 g des nach 1) erhaltenen Tosylats wurden in Gegenwart von 1 g Calciumcarbonat mit Wasserdampf destilliert, wobei ein farbloses Öl mit überging, das ausgeäthert, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert wurde. 0,6 g (54,5 %), $Sdp._{12}$ 77 - 85°. Im Gaschromatogramm (s. Abb. 80) war außer den Hexalinen 3 und 5 neben Tetralin das Hexalin 4 als Schulter erkennbar.

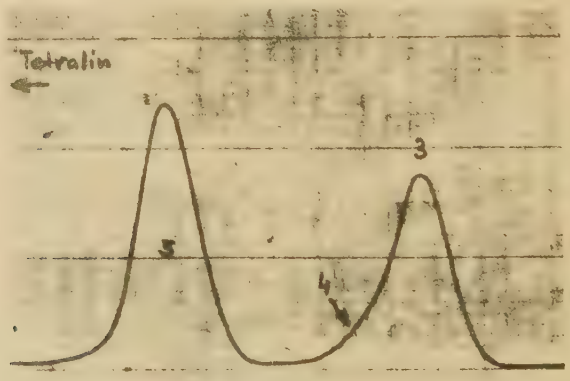


Abb. 80

Die planimetrische Auswertung ergab:

		Ohne Tetralin
Hexaline 3 + 4	41,5 %	43 %
Hexalin 5	55 %	57 %

Tetralin	3,5 %

Der hohe Anteil an Hexalin 5 ist dadurch zu erklären, daß sich das Hexalin 4 während der Reaktion bereits zu einem großen Teil umgelagert hatte.

Umlagerung des Hexalingemisches:

0,5 g des oben erhaltenen Hexalingemisches wurden in 5 ccm p.a. Eisessig gelöst und bei 410° durch die Pyrolyseapparatur getropft. Im Gaschromatogramm des nach der Aufarbeitung erhaltenen gelben Öls war das Hexalin 4 nicht mehr zu sehen (s. Abb. 81).

Abb. 81

Die planimetrische Auswertung ergab:

		Ohne Tetralin
Hexalin 3	21 %	29,5 %
Hexalin 5	50,5 %	70,5 %
Tetralin	28,5 %	

Danach wäre das Hexalin 4 mit ungefähr 14 % im Gemisch enthalten gewesen.

3. Spaltung mit Natriumisopropylat.

5,7 g des Tosylats wurden mit einer Lösung von 2,8 g Natrium in 7,3 g abs. Isopropylalkohol eine halbe Std. lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (Ölbad 140°) und anschließend das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über Natrium destilliert. 1,6 g (100 %), $Sdp._{12}$ 73 - 78°.

Gaschromatographische Analyse (s. Abb. 82):

		Ohne Tetralin und Äther
Hexalin 3 + 4	59,5 %	62,5 %
Hexalin 5	35,5 %	37,5 %
Tetralin	2 %	
Isopropyläther (?)	3 %	

Der Anteil an Hexalin 4 ist in diesem Produkt wesentlich größer als in dem nach 2) erhaltenen Gemisch, denn das Hexalin 3 ist diesmal im Fraktogramm nur als Schulter zu sehen.

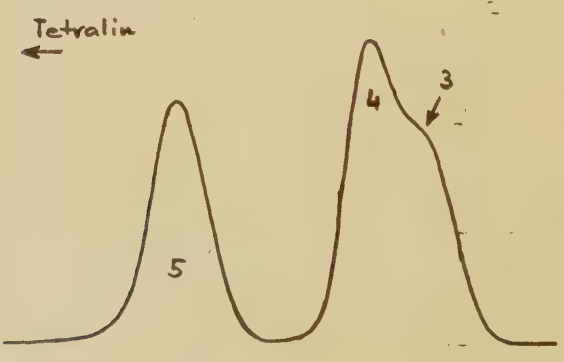


Abb. 82

Reduktion des Hexalingemisches mit Natrium in flüssigem Ammoniak:

1 g Substanz wurde in 15 ccm abs. Ätner und 100 ccm flüssigem Ammoniak nach Methode 2 mit 0,5 g Natrium umgesetzt und nach 15 min. aufgearbeitet. 0,7 g (70 %) Kohlenwasserstoff, $Sdp._{12}$ 69 - 71°.

Gaschromatographische Analyse (s. Abb. 83):

		Ohne Tetralin
$\Delta^{1,9}$-Octalin	5 %	5,5 %
$\Delta^{9,10}$-Octalin	62 %	63,5 %
Hexalin 3	22 %	22,5 %
Hexalin 5	8 %	8,5 %
Tetralin	3 %	

Unter Berücksichtigung der Mengen an nicht umgesetzten Hexalinen 3 und 5 und dem Anteil im $\Delta^{9,10}$-Octalin, der dem reduzierten Hexalin 5 entspricht, ergeben sich für den ursprünglichen Gehalt an $\Delta^{1,9}$ $\Delta^{4,10}$-Hexalin (Hexalin 4) etwa 34,5 %. Auf das Hexalin 3 entfallen somit 25 %.

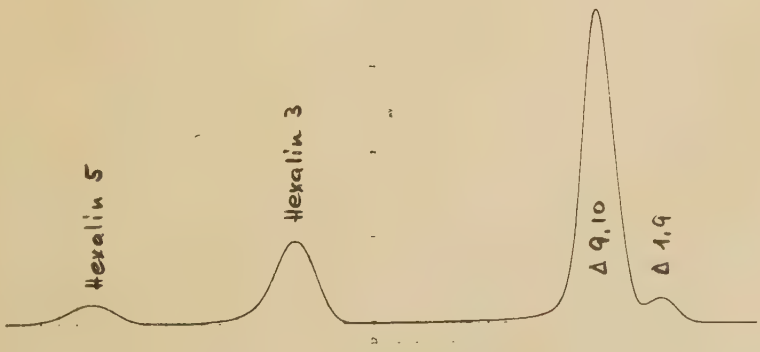


Abb. 83

Anhang

Experimentelle Daten zu den IR- und UV-Spektren.

I. IR-Spektren.

1. In KBr.

Bezugsmedium: Luft, Spalt 2,65 mm bei 15,5 μ , Papiervorschub 0,2 μ /min.

Substanz	mg	mg KBr	Verst. %	Dämpfg.	Abb.
trans-Diol I	1,725	608,9	3	8	12
trans-Diol II	1,738	602,5	4,5	8	13
trans-Diol III	1,694	601,8	4,5	8	14
rac. cis-Diol VI	1,791	606,5	4,5	8	15
meso-cis-Diol V	1,7	617	4,5	8	16
meso-cis-Diol IV	1,626	607,6	4	8	17
Monobenzoat von Diol V	1,61	606,8	4,5	8	40
Dibenzoat von Diol V	1,663	607,5	5	8	41
cis-Decalindion-1,4	4,2	2700	2	2	45
trans-Decalindion-1,4	3,9	2700	2	2	46
trans-Ketol Schmp. 68 - 68,5°	1,714	607	6	8	51
trans-Ketol Schmp. 89 - 91°	1,765	606	6	8	52
Molekülverbindung	1,641	603,4	7,5	8	53
cis-Ketol	1,733	603,5	7,5	8	56

2. In CS_2.

trans-Decalindion-1,4 (Vergleich): Abb. 44

Je 74,5 mg Substanz in je 5 ccm CS_2, Schichtdicke 0,41 mm, Bezugsmedium CS_2, Spalt 2,65 mm bei 15,5 μ , Verstärkung 2 %, Dämpfung 2, Papiervorschub 0,5 μ /min.

3. In Substanz.

Schichtdicke 0,105 mm, Bezugsmedium Luft, Spalt 0,5 mm bei 10 μ , Papiervorschub 0,5 μ /min.

Substanz	Verstärkg. %	Dämpfung	Abb.
Tetralin			26
Hexalin-Tetralin	50	2	27
Hexalin-Tetralin	48	2	28
Hexalin-Tetralin	48	2	29
$\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin	5	8	30
Hexalin-Tetralin	5	8	31
Hexalin-Tetralin	48	2	32
Hexalingemisch	48	2	33
$\Delta^{1,9}$- +$\Delta^{9,10}$-Octalin	48	2	34
Octalingemisch	13	2	35
Octalin-Tetralin	48	2	36
Octalin-Hexalin-Tetralin	48	2	37
Octalin-Hexalin-Tetralin	50	2	38
Octalin-Hexalin	13	2	39

II. UV-Spektren.

Alle Spektren in n-Hexan, Schichtdicke 1 cm

Substanz	Konzentr. g/l	$\lambda_{max.}$ mμ	Abb.
Hexalin-Tetralin	0,09	237, 266,274	18
Hexalin-Tetralin	0,022	266, 274	19
Hexalin-Tetralin	0,018	266 - 267	20
Hexalin-Tetralin	0,052	263	21
Hexalin-Tetralin	0,01	250, 274	22
Hexalin-Tetralin	0,008	262 - 264	24
Hexalin-Tetralin	0,019	239, 274	25
$\Delta^{1,9}$ $\Delta^{2,3}$-Hexalin	0,009	262 - 263	72,23
$\Delta^{9,10}$ $\Delta^{1,2}$-Hexalin	0,025	265 - 267	73,23
$\Delta^{1,9}$ $\Delta^{5,10}$-Hexalin	0,0056	237, 265	74,23
Tetralin	0,0808	266,5, 273,5	75,23
Tetralin (Riedel)	0,0249	266,5, 274, 284, 286, 294	76

L e b e n s l a u f

Am 10. März 1931 wurde ich, Wolfgang Frank K r a u s , als Sohn des Innenarchitekten Otto Kraus und seiner Ehefrau Elli, geb. Schubert, in Nürnberg geboren. Von Ostern 1937 bis Ostern 1941 besuchte ich die Volksschule und anschließend das Melanchthon-Gymnasium in Nürnberg. Im September 1943 übersiedelte ich mit meinen Eltern nach Nördlingen (Bayern), wo ich im Juli 1950 an der Oberrealschule die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1950/51 begann ich an der Phil.-Theol. Hochschule in Bamberg mit dem Studium der Chemie, bestand die Diplom-Vorprüfung am 10. Dezember 1953 und setzte meine Studien ab Wintersemester 1954/55 an der Universität Tübingen fort. Der mündlichen Prüfung des Diplomhauptexamens unterzog ich mich am 27. Juli 1956. Von Beginn des Wintersemesters 1956/57 bis Ende des Wintersemesters 1957/58 führte ich am Pharm.-Chem. Institut der Universität Tübingen meine Diplomarbeit aus und begann anschließend an demselben Institut mit der Doktorarbeit. Seit Dezember 1958 bin ich als Assistent tätig; seit 29. Oktober 1960 bin ich verheiratet.

Meine akademischen Lehrer außer Herrn Professor W. Hückel waren die Herren Professoren H. Hellmann, E. Müller, F. Weygand, G. Wittig (organische Chemie), L. Holleck, W. Rüdorff (anorganische Chemie), G. Kortüm, W. Noddack (physikalische Chemie), G. Möllenstedt, O. Vierling (Physik), O. Schindewolf, E. Seibold (Geologie) und Herr Privatdozent Dr. R. Pfleger (organische Chemie).

Wolfgang Kraus.

Fotodruck Frau Elly HUTH Tübingen